

Transientenspektroskopie
an Sauerstoff-Haftstellen
in Silizium

von
Karlheinz Hölzlein
aus Bamberg

Hölzlein, Karlheinz

Diss. Erlangen

1985

Transientenspektroskopie an Sauerstoff-Haftstellen in Silizium

**Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades**

**vorgelegt von
Karlheinz Hölzlein
aus Bamberg**

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 19.7.1985

Vorsitzender der Promotionskommission:

Professor Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatter:

Professor Dr. M. Schulz

Zweitberichterstatter:

Professor Dr. K.-H. Zschauer

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Kapazitätstransientenspektroskopie	6
2.1 Der Schottkykontakt	6
2.1.1 Bänderschema des Schottkykontakts	6
2.1.2 Kapazität des Schottkykontakts	9
2.1.3 Bänderschema des Schottkykontakts mit Traps	10
2.1.4 Kapazität des Schottkykontakts mit Traps	13
2.2 Shockley-Read Statistik	15
2.3 Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS)	18
2.3.1 Umladeprozesse während der DLTS Messung	19
2.3.2 Die DLTS Korrelation	22
2.3.3 Der Arrheniusplot	25
2.3.4 Zusammenhang zwischen DLTS Signal und Trap- konzentration	26
2.3.4.1 DLTS Signal für Volumenzustände diskreter Energie	31
2.3.4.2 DLTS Signal für Volumenzustände mit kontinuierlicher Energieverteilung	31
2.3.5 Auswertung der DLTS Messungen	34
3. Meßapparatur	39
3.1 Aufbau der Hardware	39
3.1.1 Anordnung zur Temperatursteuerung	41
3.1.2 Der Multiprogrammer	43
3.1.2.1 Zeitablaufsteuerung	45
3.1.2.2 Ausgabe der Probenspannung	49
3.1.2.3 Einlesen des Kapazitätssignals	52
3.1.3 Die Kapazitätsmeßbrücke mit Kompensations- kondensator	53

	Seite
3.2	Aufbau der Meßprogramme 57
3.2.1	CV-Messung 57
3.2.2	DLTS-Messung 59
	3.2.2.1 Eingabe der Meßparameter 60
	3.2.2.2. Ablaufsteuerung und Meßwertaufnahme 61
	3.2.2.3 Abspeichern der Daten 63
3.3	Aufbau des Auswerteprogramms 64
3.3.1	Graphische Darstellung der Meßgrößen 65
3.3.2	Digitale Filterung 65
3.3.3	Automatische Auswertung der Trappparameter 67
4.	Experimentelle Details 69
4.1	Materialdaten 69
4.2	Temperaturbehandlung 71
4.3	Probenpräparation 75
4.4	Wasserstoffbehandlung 77
4.5	Ergänzende Messungen 79
5.	Trapspektren Sauerstoff-induzierter Defekte 81
5.1	Trapspektren der Ausgangsmaterialien (Thermische Donatoren, TD's) 82
5.2	Trapspektren des "Neuen Sauerstoffdonators (ND)" 85
5.2.1	Der "Neue Sauerstoffdonator" nach 650°C- Temperung 85
5.2.2	Der "Neue Sauerstoffdonator" nach 800°C- Temperung 96
5.3	Sauerstoff-induzierte Defekte nach 1000°C- Temperung 99
5.4	Wasserstoffbehandlung des "Neuen Sauerstoff- donators" 105
5.5	Trapspektren der Stickstoff-dotierten Proben 110
6.	Energieverteilung des "Neuen Sauerstoffdonators" 113
7.	Diskussion 124
7.1	"SiO _x -Interface-Model" 124
7.2	Korrelation zwischen ND-Traps und Sauerstoff- ausscheidungen 128

7.2.1	Sauerstoffausscheidungen im Temperaturbereich 650°C-800°C	128
7.2.2	Abnahme des interstitiellen Sauerstoffgehalts und ND-Bildung	130
7.3	Bildungskinetik der ND-Traps	132
7.4	Energieverteilung von ND-Traps und Grenzflächen- zuständen an planaren MOS Strukturen	136
7.5	Abschätzung der elektronischen Eigenschaften von SiO_x -Ausscheidungen	138
7.6	Wasserstoffbehandlung von ND-Traps	140
7.7	Positive Oxidladung und Coulombzustände	142
7.7.1	Berechnung der Grundzustandsenergie der Coulombzustände	143
7.7.2	Feldabhängigkeit der Coulombzustände	150
7.7.3	Ursprung des Donatorcharakters von SiO_x -Aus- scheidungen	153
7.8	Energieverteilung der ND-Traps in Abhängigkeit der Prozeßparameter	155
7.9	Trapspektren nach einer 1000°C Temperung	157
8.	Thermische Donatoren und Stickstoff-dotierte Proben	161
8.1	Thermische Donatoren	161
8.2	Stickstoff-dotierte Proben	163
9.	Folgerungen	165
10.	Zusammenfassung	174
11.	Literaturverzeichnis	177
12.	Symbolverzeichnis	182



Digitized by the Internet Archive
in 2026

1. Einleitung

In Czochralski (Cz) gezogenem Silizium ist Sauerstoff die dominierende Verunreinigung. Sauerstoff wird während des Kristallwachstums in Silizium eingebaut und liegt auf Zwischengitterplatz mit hohen Konzentrationen um 10^{18} cm^{-3} vor. Der hohe Sauerstoffgehalt rührt vom Quarztiegel her, der beim Kristallziehen die Si-Schmelze enthält. Die Sauerstoffkonzentration in Cz-Silizium ist mit der Löslichkeit des Sauerstoffs in Si bei der Wachstumstemperatur vergleichbar.

Isoliert eingebaute Sauerstoffatome auf Zwischengitterplatz bilden keine elektrisch aktiven Defekte und stören die elektrischen Eigenschaften von Cz-Silizium nicht. Im Temperaturbereich oberhalb 400°C wird der Sauerstoff beweglich und bildet eine Reihe neuer Kristalldefekte /1, 2/. Wegen der starken Übersättigung bei tiefen Temperaturen neigt der Sauerstoff zur Bildung von Clustern und bei höheren Temperaturen, etwa ab 600°C / 3 / oder 650°C /4, 5 /, zur Bildung von Sauerstoffausscheidungen. Zwei unterschiedliche elektrisch aktive Defekttypen des Sauerstoffs mit Donatorcharakter entstehen im Temperaturbereich von 400 bis 800°C /6-21/. Dieser Temperaturbereich ist für die Bauelementherstellung relevant, da bei der VLSI Technologie niedrige Prozeßtemperaturen verwendet werden müssen.

Im Temperaturbereich um 450°C bildet sich der sog. "Thermische Donator" (TD) /6-13/. Der TD entsteht i.a. bereits während des Kristallwachstums, wenn in der Abkühlphase der Temperaturbereich um 450°C durchlaufen wird. Der TD ist ein Doppel-

donator und bildet verschiedene Spezies, die bei einer ausgedehnten Temperaturbehandlung zeitlich nacheinander entstehen /8,9/. Ausheilen läßt sich der TD durch eine kurzzeitige Temperung im Minutenbereich bei Temperaturen oberhalb 600°C /6, 13/. Obwohl der TD einer der am intensivsten untersuchten Kristalldefekte in Silizium ist, ist seine mikroskopische Natur bis heute nicht geklärt.

Im Temperaturbereich von 550°C bis 800°C entsteht der sogenannte "Neue Sauerstoffdonator" (ND) /13-21/. Zur Bildung des ND sind ausgedehnte Temperzeiten von Stunden oder Tagen erforderlich. Eine Zunahme der Donatorenkonzentration verläuft parallel zu einem Rückgang der interstitiellen Sauerstoffkonzentration /15-20/. Die Donatorbildung wird durch einen hohen Sauerstoff- oder Kohlenstoffgehalt und durch eine Vortemperung unterhalb 550°C gefördert, durch eine Vortemperung oberhalb 800°C aber reduziert /14 - 18/. Der ND ist ein ungewöhnlich stabiler Defekt; um den ND zu vernichten ist eine Temperung bei ca. 1000°C über einen längeren Zeitraum der Größenordnung 1h erforderlich / 19/. Die elektronische Natur des ND wurde in dieser Arbeit untersucht und weitgehend erklärt.

In der vorliegenden Arbeit wird zur Charakterisierung elektrisch aktiver Sauerstoffdefekte die DLTS Methode (Deep Level Transient Spectroscopy /22-24/) verwendet. DLTS ist eine empfindliche Methode zur elektrischen Charakterisierung von Defekten, die in der Raumladungszone eines Halbleiters lokalisiert sind. Durch das DLTS Verfahren lassen sich die Konzentration, die energetische Lage und der elektrische Einfangquerschnitt von elektrisch aktiven Defekten (Traps) bestimmen. Das Verfahren eignet sich für geringe Trapkonzentrationen unterhalb der Grund-

dotierung. Es erfaßt Traps von der Mitte der Bandlücke bis nahe (bei Si ca. 0,06eV) an die Majoritätsträgerbandkante.

Schwerpunktmäßig wurde in dieser Arbeit der "Neue Sauerstoffdonator" untersucht. Die Trapspektren des ND wurden in Abhängigkeit von der Temperzeit und -temperatur, vom Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt der Ausgangsmaterialien, vom Tiefenprofil und von der thermischen Vorgeschichte untersucht. Die Trapspektren des ND sind stets kontinuierlich. Das bedeutet, daß die Zustände dieses Sauerstoffdefekts energetisch kontinuierlich verteilt sind. Eine kontinuierliche Energieverteilung ist ungewöhnlich für Volumenzustände. Volumenzustände zeigen normalerweise diskrete Trapenergien bzw. diskrete Maxima in den DLTS Spektren. Das DLTS Spektrum des ND ähnelt dem Spektrum von Trapzuständen an der Si-SiO₂ Grenzfläche von MOS Strukturen. Auf der Basis dieser Ähnlichkeit wird für den ND das "SiO_x-Interface-Model" in dieser Arbeit erstmals vorgeschlagen. Die beobachteten ND-Traps werden im "SiO_x-Interface-Model" durch Zustände an der Oberfläche von SiO_x-Ausscheidungen erklärt. Die Ausscheidungen sind statistisch im Kristallvolumen verteilt. Eine feste positive Oxidladung in den Ausscheidungen ist für den Donatorcharakter der Ausscheidungen verantwortlich. Neben "normalen" Grenzflächenzuständen an der Ausscheidungsoberfläche existieren im Coulombpotential der positiven Ladung zusätzlich elektrostatisch gebundene Zustände. Durch das "SiO_x-Interface-Model" können alle experimentellen Beobachtungen konsistent erklärt werden. Das Modell wird durch theoretische Berechnungen auf seine Plausibilität überprüft. Voraus-

sagen des Modells, wie z.B. der Verlauf des ND-Trap-spektrums in p-Typ Cz-Si, die Reduktion der ND-Traps durch eine Wasserstoffbehandlung oder die elektrische Feldabhängigkeit der elektrostatisch gebundenen ND-Zustände, wurden experimentell verifiziert. Neben dem "Neuen Sauerstoffdonator" wurden auch Cz-Si-Proben vor der ND-Bildung und nach der teilweisen ND-Vernichtung bei 1000°C untersucht. Vor der ND-Bildung enthalten diese Proben thermische Donatoren. Nach der ND-Vernichtung verschwindet das kontinuierliche Energiespektrum des ND und neue diskrete Trapzustände treten auf. Abschließend wird die Möglichkeit einer Si-SiO_x -Heterostrukturdotierung diskutiert.

Diese Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kap. 2 werden die theoretischen Grundlagen der Kapazitätstransientenspektroskopie erläutert und das Prinzip der DLTS Methode beschrieben. Bei der Auswertung von DLTS Messungen wird der Schwerpunkt der Diskussion auf solche Zustände gelegt, die sowohl räumlich als auch energetisch kontinuierlich verteilt sind, wie dies beim ND der Fall ist. Für die DLTS Messungen wurde eine neue DLTS Anlage konzipiert und aufgebaut. Diese Anlage wird in Kap. 3 beschrieben. Es handelt sich um ein rechnergesteuertes System, mit dem sich alle für die Auswertung benötigten Daten in einem einzigen Temperaturdurchlauf gewinnen lassen. Messung und Auswertung sind vollständig automatisiert. Datenerfassung und Datenverarbeitung laufen parallel nebeneinander. Durch die parallele Konzeption wird der Zeitaufwand für eine Messung reduziert und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis durch eine hohe Mittelungsrate gesteigert.

In Kap. 4 werden die Prozeß- und Materialdaten zusammengestellt und experimentelle Details erläutert. Meßmethoden, die zur Ergänzung der DLTS Messungen eingesetzt wurden, werden in kurzer Form vorgestellt. In Kap. 5 sind die Meßergebnisse zusammengestellt. Das Kap. 6 zeigt die Energieverteilung des "Neuen Sauerstoffdonators" in Abhängigkeit von den Prozeß- und Materialparametern. In Kap. 7 und 8 werden die Meßergebnisse diskutiert und Schlußfolgerungen gezogen. In Kap. 9 wird die Möglichkeit untersucht, inwieweit in Si durch den ND neue elektronische Eigenschaften definiert erzeugt werden können.

2. Kapazitätstransientenspektroskopie

Das folgende Kapitel gibt eine Einführung in die verwendete Meßmethode. Die physikalischen Grundlagen der Kapazitätstransientenspektroskopie werden in den beiden einleitenden Abschnitten über den Schottkykontakt (2.1) und die Shockley-Read Statistik (2.2) behandelt. Ihre Anwendung auf das DLTS Verfahren schließt sich in Abschnitt 2.3 an, wobei der Schwerpunkt auf die Auswertung von Volumenzuständen mit kontinuierlicher Energieverteilung gelegt wird.

2.1 Der Schottkykontakt

Der Schottkykontakt ist die zur Messung verwendete Teststruktur. Seine Eigenschaften werden am Beispiel des hauptsächlich verwendeten n-Typ Materials beschrieben. Zunächst werden Bänderschema und Kapazität des Schottkykontakts ohne Traps erläutert. Im Anschluß wird der Schottkykontakt mit Traps eingeführt.

2.1.1 Bänderschema des Schottkykontakts

Das Bänderschema eines Schottkykontakts ist in Abb. 2.1 gezeigt /25-27/. Der Schottkykontakt ist ein Metall-Halbleiter Kontakt. Im speziellen Fall des thermischen Gleichgewichts müssen die Fermi-niveaus beider Materialien übereinstimmen. Im Halbleiter bildet sich eine Bandverbiegung aus. Die entstehende Potentialdifferenz wird als Kontaktpotential oder Diffusionsspannung V_D bezeichnet. Wegen der geringen Dichte ortsfester Ladungen im Halbleiter erstreckt sich die Bandverbiegung über eine ausgedehnte Raumladungszone der Tiefe x_r .

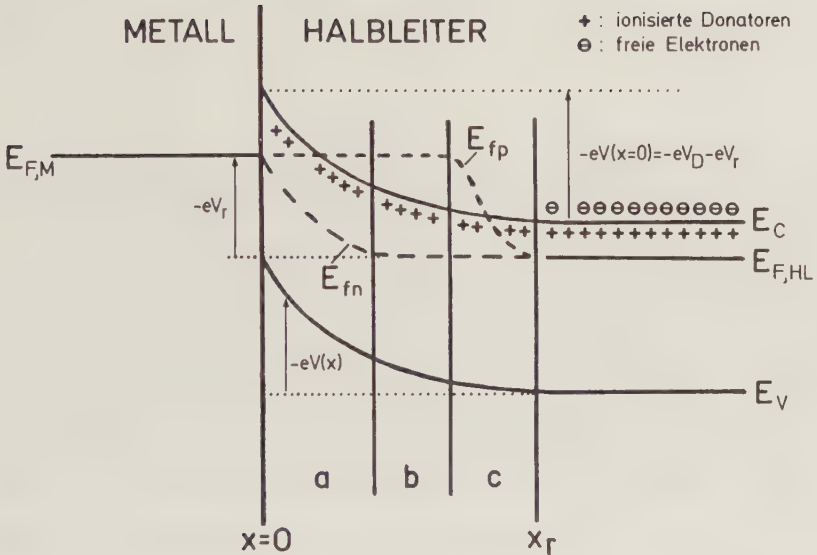


Abb. 2.1: Bänderschema eines n-Typ Schottkykontakts bei anliegender Sperrspannung V_r . Die Quasiferminiveaus für Elektronen E_{fn} und Löcher E_{fp} sind gestrichelt eingezeichnet. In den Bereichen a, b und c gelten verschiedene Grenzfälle für die Lage der Quasiferminiveaus.

Bei anliegender Sperrspannung verbreitert sich die Raumladungszone und die Bandverbiegung erhöht sich um den Betrag $-eV_r$. Es fließt ein Sperrstrom und Elektronen wie Löcher sind nicht mehr im thermischen Gleichgewicht. Ihre Verteilung muß deshalb wie in Abb. 2.1 durch die Quasiferminiveaus E_{fn} und E_{fp} beschrieben werden [25,26]. An der Grenzfläche zum Metall und am Ende der Raumladungszone sind die Ladungsträger mit dem Metall bzw. dem Halbleitervolumen im Gleichgewicht. Die Quasiferminiveaus fallen dort mit dem jeweiligen Volumenferminiveau zusammen. Im Bereich a ist die vom Sperrstrom herrührende Majoritätsträgerkonzentration nahezu konstant, da keine Minoritäts-

träger zur Rekombination zur Verfügung stehen. Das Quasi-ferminiveau für Elektronen verläuft etwa parallel zu den Bandkanten. Tiefer in der Raumladungszone sind die Majoritätsträger mit dem Halbleitervolumen im Gleichgewicht, d.h. E_{fn} entspricht in den Bereichen b und c dem Halbleiterferminiveau $E_{F,HL}$. Die Minoritätsträger können in den Bereichen a und b ungehindert zum Metall abfließen. Das Quasi-ferminiveau für Löcher E_{fp} verläuft daher konstant auf Höhe des Metallferminiveaus und geht erst im Bereich c in das Halbleiterferminiveau über.

Der Verlauf der Bandverbiegung wird durch die Poissonsgleichung bestimmt:

$$-\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{1}{\epsilon} \varrho(x) \quad (2.1)$$

ϵ : Dielektrizitätskonstante des Halbleiters ($\epsilon = \epsilon_{HL} \cdot \epsilon_0$)

ϱ : Raumladungsdichte

Unter der Annahme eines abrupten Endes der Raumladungszone läßt sich (2.1) analytisch integrieren. Im Fall einer homogenen Grunddotierung

$$\varrho(x) = \begin{cases} eN_D & \text{für } x < x_r \\ 0 & \text{für } x > x_r \end{cases} \quad (2.2)$$

erhält man für den Verlauf der elektrischen Feldstärke $F(x)$ und des Potentials $V(x)$ im Bereich der Raumladungszone ($x < x_r$):

$$F(x) = \frac{eN_D}{\epsilon} (x_r - x) \quad (2.3)$$

$$V(x) = -\frac{eN_D}{2\epsilon} (x_r - x)^2 - \frac{kT}{e} \quad (2.4)$$

e: Betrag der Elementarladung

k: Boltzmannkonstante

T: absolute Temperatur

Das Glied kT/e ist ein Korrekturfaktor, der die analytische Lösung an die exakte numerische Lösung der Poissonsgleichung anpaßt /25, 28 ./. Die Korrektur berücksichtigt, daß am Raumladungszonenende eines realen Schottky-Kontakts kein abrupter, sondern ein gradueller Übergang mit einer Ortsunschärfe von der Größenordnung der Debyelänge L_D vorliegt.

$$L_D = \left(\frac{\epsilon k T}{e^2 N_D} \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

Die Tiefe der Raumladungszone als Funktion der anliegenden Sperrspannung V_r erhält man aus (2.4) zu:

$$x_r = \left(\frac{2\epsilon}{e^2 N_D} (-eV_D - eV_r - kT) \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

Bezugspunkt für die Spannungen ist das Halbleitervolumen (zur Verdeutlichung: Bei n-Typ Material gilt im Sperrfall $V_{D/r} = -|V_{D/r}|$).

2.1.2 Kapazität des Schottkykontakts

Unter der Raumladungskapazität C versteht man die differentielle Änderung der Raumladung Q_{sc} bei einer Variation der von außen angelegten Spannung V_a :

$$C = - dQ_{sc} / dV_a \quad (2.7)$$

Die differentielle Kapazität nach (2.7) hat den Vorteil des unmittelbaren experimentellen Zugriffs. Der anliegenden Sperrspannung V_r wird eine hochfrequente Meßwechselspannung kleiner Amplitude V_m aufmoduliert und der Umladestrom gemessen ($V_a = V_r + V_m$). Eine anschauliche Bedeutung gewinnt die differentielle Kapazität nach der Umformung

$$C = - (dQ_{sc}/dx_r) \cdot (dx_r/dV_a) \quad (2.8)$$

Mit (2.2) und (2.4) gilt bei homogener Grunddotierung

$$Q_{sc} = AeN_D x_r \quad (2.9)$$

$$V_a = - V_D - \frac{eN_D}{2\epsilon} x_r^2 - \frac{kT}{e}$$

und man erhält:

$$C = \epsilon A/x_r \quad (2.10)$$

A ist die Fläche des Schottkykontakts. Die differentielle Raumladungskapazität entspricht der Kapazität eines Plattenkondensators mit der Raumladungstiefe als Plattenabstand und dem Halbleiter als Dielektrikum.

2.1.3 Bänderschema des Schottkykontakts mit Traps

Traps oder Haftstellen sind Zustände in der Bandlücke eines Halbleiters, die durch Elektronen- oder Löcheraustausch mit den Bändern umgeladen werden können. Die Bandstruktur eines Schottkykontakts mit Traps ist in Abb. 2.2 dargestellt.

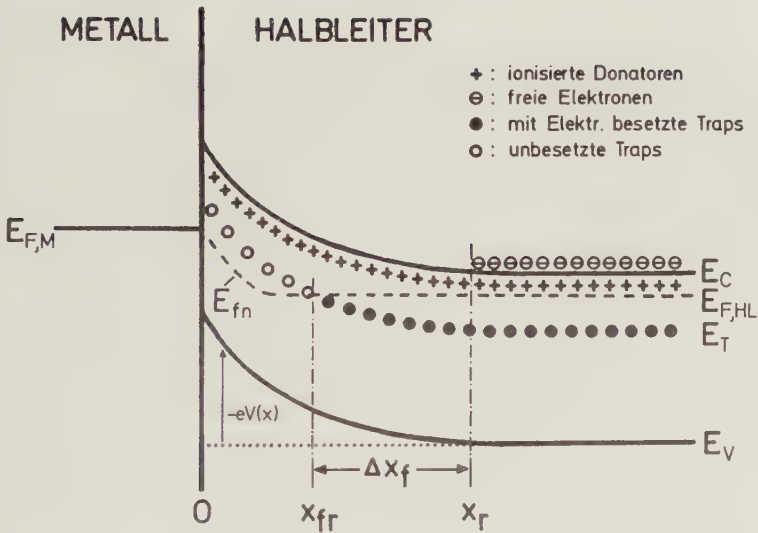


Abb.2.2: Bänderschema eines n-Typ Schottkykontakts mit Traps der Energie E_T . Im stationären Gleichgewicht sind die Traps bis zum Fermischnittpunkt x_{fr} unbesetzt.

Das Trapniveau schneidet das Quasiferminiveau bei x_{fr} . Haftstellen zwischen $x=0$ und x_{fr} sind im stationären Fall unbesetzt. Haftstellen zwischen dem Fermischnittpunkt x_{fr} und dem Rand der Raumladungszone x_r liegen unterhalb des Quasiferminiveaus und sind mit Elektronen besetzt. Auf Grund der Unschärfe in der Fermiverteilung von ca. $\pm kT$ ist der Übergang von besetzten zu unbesetzten Haftstellen, ähnlich dem graduellen Übergang am Rand der Raumladungszone, kontinuierlich. Der Übergangsbereich

hat eine räumliche Ausdehnung von ca. $\pm kT/eF(x_{fr})$. Eine zahlenmäßige Abschätzung mit (2.3) ergibt für eine Grunddotierung von 10^{16} cm^{-3} bei Raumtemperatur einen Übergangsbereich von ca. 10nm. Dieser Wert ist im Vergleich zur Ausdehnung der Raumladungszone (Größenordnung $1 \mu\text{m}$) vernachlässigbar klein, so daß der Übergang zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen bei x_{fr} in guter Näherung als abrupt angenommen werden kann.

Man erkennt in Abb. 2.2, daß die Bandverbiegung am Fermischnittpunkt gerade der Energiedifferenz von Trapenergie E_T und Fermienergie $E_{F,HL}$ entspricht, d.h. es gilt $-eV(x_{fr}) = E_{F,HL} - E_T$. Im Fall der homogenen Grunddotierung und $N_T \leq N_D$ oder $N_T = N_T^0$ (N_T = Donator) ergibt sich damit der Abstand Δx_f zwischen Fermischnittpunkt und Raumladungszonenende direkt aus (2.4):

$$\Delta x_f = x_r - x_{fr} = \left(\frac{2\epsilon}{e^2 N_D} (E_F - E_T - kT) \right)^{1/2} \quad (2.11)$$

Bei der Berechnung der Bandverbiegung für $x < x_{fr}$ muß zusätzlich die Ladung der tiefen Traps berücksichtigt werden. Man erhält für eine homogene Trapkonzentration (einfacher Donator) analog zu (2.4) und (2.9):

$$V(x) = -\frac{kT}{e} - \frac{eN_D}{2\epsilon} (x_r - x)^2 - \frac{eN_T}{2\epsilon} (x_{fr} - x)^2 \quad (2.12)$$

$$V_r = -V_D - \frac{kT}{e} - \frac{eN_D}{2\epsilon} x_r^2 - \frac{eN_T}{2\epsilon} x_{fr}^2 \quad (2.13)$$

$$Q_{sc} = AeN_D x_r + AeN_T x_{fr} \quad (2.14)$$

2.1.4 Kapazität des Schottkykontakts mit Traps

Die Raumladungskapazität des Schottkykontakts berechnet sich aus $C = -dQ_{sc}/dV_a$ (2.7). Hierbei sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden: Die Trapumladung - charakterisiert durch eine Zeitkonstante τ - kann schnell oder langsam im Vergleich zur Meßfrequenz ω erfolgen.

Im Niederfrequenzfall ($\tau < 1/\omega$) folgt die Umladung der Traps am Fermischnittpunkt der Meßwechselspannung. Der Abstand Δx_f zwischen Raumladungszonenende x_r und Fermischnittpunkt x_{fr} bleibt konstant. In (2.13) kann V_r durch V_a sowie x_{fr} durch $x_r - \Delta x_f$ ersetzt werden und man erhält mit (2.8) und (2.14):

$$C_{NF} = A\epsilon \frac{N_D + N_T}{(N_D + N_T)x_r - N_T \Delta x_f} \quad (2.15)$$

Im Hochfrequenzfall ($\tau > 1/\omega$) werden die Traps am Fermischnittpunkt nicht mit der Meßfrequenz umgeladen. Ihr Beitrag zur Raumladung und Bandverbiegung ist von der Meßwechselspannung unabhängig. Für C ergibt sich

$$C_{HF} = A\epsilon/x_r \quad (2.16)$$

Im Hochfrequenzfall besteht der gleiche Zusammenhang zwischen Raumladungskapazität und Raumladungstiefe wie beim Schottkykontakt ohne Traps. Der Einfluß der Traps beschränkt sich auf den Zusammenhang zwischen Raumladungstiefe und anliegender Sperrspannung.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten DLTS Verfahren wird die Hochfrequenzkapazität der Raumladungszone gemessen. Die Emissionszeitkonstante der beobachteten Traps liegt bei der Meßtemperatur im ms-Bereich. Die Meßfrequenz beträgt 1 MHz. Der Index "HF" für die Hochfrequenzkapazität wird in den nachfolgenden Abschnitten weggelassen.

Abschließend soll noch eine Variante berücksichtigt werden, die bei der Konzentrationsbestimmung nach dem CV-Verfahren angewandt wird: Im Hochfrequenzfall wird der Meßwechselspannung eine langsame Variation der Sperrspannung überlagert. Hier muß eine analoge Fallunterscheidung getroffen werden wie oben. Einsetzen der Ausdrücke für C_{HF} (2.16) und V_r (2.13) in dC_{HF}/dV_r liefert die Beziehung

$$\frac{dC_{HF}}{dV_r} = \frac{C_{HF}^3}{\epsilon A^2 e N_{CV}} \quad (2.17)$$

Je nachdem, ob die Umladung der Traps am Fermischnittpunkt der Variation der Sperrspannung folgen kann oder nicht, setzt sich die Konzentration N_{CV} aus verschiedenen Anteilen zusammen. Werden die Traps mit umgeladen, so lautet der Ausdruck für N_{CV} :

$$N_{CV} = N_D + \frac{x_r - \Delta x_f}{x_r} N_T \quad (2.18)$$

Im anderen Fall trägt nur die Grunddotierung zu N_{CV} bei

$$N_{CV} = N_D \quad (2.19)$$

Beide Varianten der Konzentrationsbestimmung werden im Meßprogramm verwendet (s. Abschn. 3.2.1).

2.2 Shockley-Read Statistik

In diesem Abschnitt wird die Shockley-Read Statistik /29 - 32/ vorgestellt, mit der die Besetzung und Umladung von Haftstellen in der Bandlücke eines Halbleiters beschrieben wird. Eine ausführliche mathematische Behandlung für diskrete Haftstellen findet man bei Shockley-Read /29 / und Hall /30 / und eine Erweiterung auf beliebige Zustandsverteilungen bei Simmons und Taylor /31 /. Die Statistik ist unter den Voraussetzungen gültig, daß der Halbleiter nicht entartet ist, kein direkter Ladungsaustausch der Haftstellen untereinander erfolgt, die energetische Lage der Haftstellen bei der Umladung unverändert bleibt und die Ladungsträger in den Bändern schnell relaxieren im Vergleich zur Zeitkonstante, mit der die Umladung der Haftstellen erfolgt.

Die vier Umladungsprozesse einer Haftstelle, die im Shockley-Read Modell berücksichtigt werden, sind in Abb. 2.3 veranschaulicht. Es sind dies der Ladungsaustausch mit dem Leitungsband durch Einfang oder Emission eines Elektrons sowie der Ladungsaustausch mit dem Valenzband durch Einfang oder Emission eines Loches. Die Kinetik der Umladung wird durch vier Ratengleichungen beschrieben:

$$\begin{aligned}
 r_{cn} &= N_T f_{pT}(E_T) c_n n \\
 r_{en} &= N_T f_{nT}(E_T) e_n \\
 r_{cp} &= N_T f_{nT}(E_T) c_p p \\
 r_{ep} &= N_T f_{pT}(E_T) e_p
 \end{aligned}
 \tag{2.20}$$

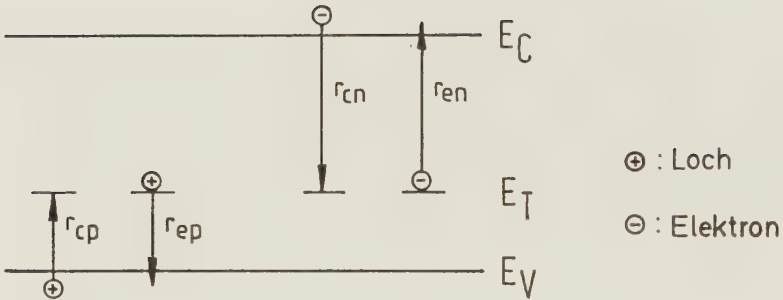


Abb. 2.3: Haftstellenumladung im Shockley-Read Modell.
 Der Ladungsaustausch zwischen der Haftstelle und den Bändern erfolgt durch Einfang von Elektronen (r_{cn}) oder Löchern (r_{cp}) bzw. durch Emission von Elektronen (r_{en}) oder Löchern (r_{ep}).

Die Raten sind proportional zur Konzentration der Haftstellen N_T , zur Wahrscheinlichkeit $f_{nT}(E_T)$ bzw. $f_{pT}(E_T) = 1 - f_{nT}(E_T)$, daß der Zustand mit einem Elektron bzw. Loch besetzt ist und im Falle der Einfangprozesse zur Konzentration der Elektronen im Leitungsband n bzw. der Löcher im Valenzband p . Die Koeffizienten für die thermische Emission e_n , e_p und für den Einfang c_n , c_p sind im Rahmen dieses Modells voneinander abhängig. Im thermischen Gleichgewicht kann die Verknüpfung nach dem Prinzip des "detailed balance" (gleiche Raten bei Reaktion und inverser Reaktion) hergestellt werden. Damit folgt /32 /:

$$e_n = c_n N_c \exp \left[- \frac{E_c - E_T}{kT} \right]$$

$$e_p = c_p N_v \exp \left[- \frac{E_T - E_v}{kT} \right]$$
(2.21)

N_c bzw. N_v bezeichnen die effektive Zustandsdichte im Leitungs- bzw. Valenzband. Der Einfangkoeffizient c_n (bzw. c_p) wird üblicherweise aufgespalten in den elektrischen Einfangquerschnitt σ_n (bzw. σ_p) und in die mittlere thermische Geschwindigkeit v_n (bzw. v_p), wobei letztere die Abhängigkeit des Einfangkoeffizienten von der kinetischen Energie der freien Ladungsträger enthält /24, 32 /:

$$c_{n,p} = \sigma_{n,p} \cdot v_{n,p} \quad (2.22)$$

$$\text{mit: } v_{n,p} = (\langle v_{th}^2 \rangle_{n,p})^{1/2} = (3kT/m_{n,p}^*)^{1/2}$$

$m_{n,p}^*$: Effektive Masse für Elektronen bzw. Löcher

Bei einer genaueren Behandlung sind die Gleichungen (2.20) und (2.21) noch mit den Entartungsfaktoren der Haftstelle zu versehen /32, 33/. Hier wurde darauf verzichtet, da für die in dieser Arbeit hauptsächlich untersuchten Grenzflächenzustände Entartungsfaktoren nicht bekannt sind. Sie können somit bei der Auswertung nicht vom Einfangquerschnitt separiert werden. Ein von 1 abweichender Entartungsfaktor erscheint bei der verwendeten Darstellung als Bestandteil des Einfangquerschnitts.

Die zeitliche Änderung der Haftstellenbesetzung erfolgt im Shockley-Read Modell durch Zusammenwirken aller vier Raten aus (2.20):

$$dN_T^-/dt = c_n n(N_T - N_T^-) + e_p (N_T - N_T^-) - e_n N_T^- - c_p p N_T^- \quad (2.23)$$

Dabei ist $N_T^- = N_T f_{nT}(E_T)$ die Konzentration der mit einem Elektron besetzten und $(N_T - N_T^-)$ die Konzentration der nicht mit einem Elektron besetzten Haftstellen. Aus (2.23) ergibt sich unmittelbar die stationäre Gleichgewichtsbesetzung der Haftstellen und das Relaxationsverhalten nach einer äußeren Störung.

Im stationären Fall gilt $dN_T^-/dt=0$ und man erhält für die Gleichgewichtsbesetzung N_{T0}^-/N_T :

$$N_{T0}^-/N_T = (c_n n + e_p) / (c_n n + e_p + e_n + c_p p) \quad (2.24)$$

Für eine kleine Störung ΔN_T^- ($\ll n, p$) zur Zeit $t \leq 0$ ergibt sich mit dem Ansatz

$$N_T^-(t) = N_{T0}^- + \Delta N_T^-(t) \quad (2.25)$$

aus (2.23) und (2.24) das zeitliche Abklingverhalten der Störung zu

$$\Delta N_T^-(t) = \Delta N_T^-(0) \exp(-t/\tau) \quad (2.26)$$

mit $1/\tau = c_n n + e_p + e_n + c_p p$ (2.27)

Nach (2.26) stellt sich die stationäre Gleichgewichtsbesetzung exponentiell mit der Zeitkonstante τ ein.

2.3 Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS)

Die DLTS Methode / 22 - 24 / dient zur elektrischen Charakterisierung von Haftstellen, die in der Raumladungszone eines Halbleiters lokalisiert sind. Das Verfahren ist für Haftstellenkonzentrationen unterhalb der Grunddotierung geeignet. Durch einen Spannungsimpuls werden die Haftstellen besetzt. Die thermische Relaxation der nichtstationären Haftstellenbesetzung wird als Änderung der Hochfrequenzkapazität beobachtet. Der zeitliche Verlauf des Umladungsprozesses (Transiente) enthält Informationen über Energie und Einfangquerschnitt der Haftstelle. Die Haftstellenkonzentration läßt sich aus der Größe des Kapazitäts-hubs bestimmen. Beim DLTS Verfahren wird die Proben-temperatur variiert. Die Zeitkonstante der Haftstellen-

umladung wird so um Größenordnungen geändert und durchläuft das zeitliche Beobachtungsfenster der Meßanordnung. Das Signal-zu-Rausch Verhältnis kann durch eine hohe Mittelungsrate stark verbessert werden. Man erreicht auf diese Weise eine hohe Nachweisempfindlichkeit von etwa dem 10^{-5} -fachen der Grunddotierung.

In den folgenden Abschnitten wird zunächst das Prinzip der DLTS Methode erläutert. Als Beispiel dient eine Haftstelle in der oberen Hälfte der Bandlücke eines n-Typ Halbleiters. Danach wird die Abhängigkeit des DLTS Signals von den Trapparametern bestimmt und der Gang der Meßauswertung skizziert. Das Auswerteverfahren wird für Volumenzustände mit diskreter und für Volumenzustände mit kontinuierlicher Energieverteilung besprochen.

2.3.1 Umladeprozesse während der DLTS Messung

In Abb. 2.4 sind die Umladeprozesse während der DLTS Messung zu drei verschiedenen Zeiten dargestellt. Zeitpunkt (a) zeigt den stationären Fall bei anliegender Sperrspannung V_r . Die Haftstellen zwischen der Oberfläche $x=0$ und dem Fermischnittpunkt x_{fr} sind unbesetzt. Durch Anlegen einer Füllimpulsspannung V_p wird die Tiefe der Raumladungszone von x_r auf x_p reduziert (Zeitpunkt (b)). Die Haftstellen zwischen den Fermischnittpunkten x_{fr} bei anliegender Sperrspannung und x_{fp} bei anliegender Füllimpulsspannung werden mit Elektronen besetzt. Teil (c) der Abbildung zeigt die Situation unmittelbar nach Abschalten des Füllimpulses. Die Haftstellen im Bereich von x_{fp} nach x_{fr} sind mit Elektronen besetzt und liegen oberhalb des Quasi-Fermi-niveaus E_{fn} . Durch thermische Emission von Elektronen aus den Haftstellen ins Leitungsband stellt sich die stationäre Besetzungsverteilung (Zeitpunkt (a)) wieder ein.

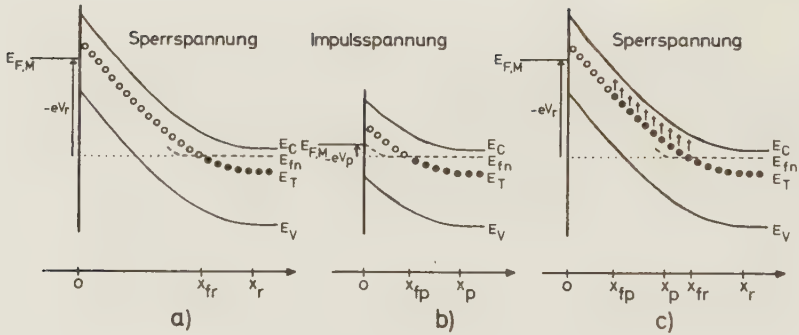


Abb. 2.4: Umladeprozesse während der DLTS Messung am Beispiel einer Haftstelle in der oberen Hälfte der Bandlücke (n-Typ). Gezeigt ist die Haftstellenbesetzung im stationären Gleichgewicht bei anliegender Sperrspannung (a), während des Füllimpulses (b) und während der thermischen Emission unmittelbar nach Abschalten des Füllimpulses (c).

Die Haftstellenumladung im Volumenintervall zwischen x_{fp} und x_{fr} wird nach Gleichung (2.25) bis (2.27) durch die 4 Prozesse des Einfangs bzw. der Emission von Elektronen bzw. Löchern beschrieben. Wenn die Emissions- und Einfangkoeffizienten zeitunabhängig und räumlich konstant sind, erfolgt die Umladung vom jeweiligen Anfangszustand (A) in Richtung des stationären Endzustands (E) exponentiell:

$$N_T^-(t) = N_T^-(E) + [N_T^-(A) - N_T^-(E)] \exp(-t/\tau) \quad (2.28)$$

Die Haftstellenumladung während des DLTS Meßzyklusses wird in der Regel durch jeweils nur einen der 4 Umladeprozesse bestimmt, d.h. die Zeitkonstante (2.27) der Umladung wird im wesentlichen durch einen Prozeß festgelegt.

Während des Füllimpulses dominiert auf Grund der hohen Elektronenkonzentration zwischen den Fermischnittpunkten der Elektroneneinfang. Die Zeitkonstante des Einfangs τ_c beträgt nach (2.22) und (2.27)

$$1/\tau_c = \sigma_n v_n n \quad (2.29)$$

Zur Abschätzung der Größenordnung von τ_c werden typische Werte von 10^{-15}cm^2 für den Einfangquerschnitt und 10^{15}cm^{-3} für die Elektronenkonzentration angenommen. Dies ergibt für n-Typ Si bei 300K eine Einfangzeitkonstante von ca. 50 ns. In den Messungen betrug die Füllimpulsdauer stets 1 ms. Somit kann vorausgesetzt werden, daß die Traps zwischen den Fermischnittpunkten durch den Füllimpuls von 1 ms vollständig besetzt werden.

Während der thermischen Emission bei anliegender Sperrspannung ist die Konzentration freier Ladungsträger zwischen den Fermischnittpunkten gering. Einfangprozesse können daher gegenüber den Emissionsprozessen vernachlässigt werden. Da in diesem Abschnitt nur Traps in der oberen Hälfte der Bandlücke untersucht werden und die Emissionskoeffizienten exponentiell von der Trapenergie abhängen, dominiert die Elektronenemission gegenüber der Löcheremission. Die Emissionszeitkonstante τ_e ergibt sich damit zu (s.Gl. 2.21 und 2.27):

$$1/\tau_e = e_n = \sigma_n v_n N_c \exp \left(-\frac{E_c - E_T}{kT} \right) \quad (2.30)$$

Im stationären Endzustand sind die Traps zwischen den Fermischnittpunkten vollständig entladen (s.Gl.2.24).

Die Umladung einer Haftstelle in der unteren Hälfte der Bandlücke eines p-Typ Halbleiters wird nach einer analogen Betrachtung durch $1/\tau_c = \sigma_p v_p p$ und $1/\tau_e = e_p$ beschrieben. Kompliziertere Verhältnisse (z.B. gemischte Emission) werden bei einer Haftstelle in der Mitte der Bandlücke möglich. Die Emissionskoeffizienten für Elektronen und Löcher können in diesem Fall von gleicher Größenordnung sein und müssen beide in der Emissionszeitkonstanten berücksichtigt werden. Eine vollständige Entleerung der Haftstelle während des Emissionsprozesses wird dann nicht mehr erreicht (s.Gl. 2.24). Eine weitere Komplikation kann auftreten, wenn die Emission eine starke Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke aufweist (Frenkel-Poole Effekt / 34/). Der Emissionskoeffizient wird dann ortsabhängig in der Raumladungszone und die gemessene Transiente ist nicht mehr exponentiell.

2.3.2 Die DLTS Korrelation

Das DLTS Verfahren bestimmt die Emissionszeitkonstante τ_e durch Faltung des Kapazitätssignals mit einer Wichtungsfunktion. Literatur über die verschiedenen Korrelationsmethoden findet man z.B. in Ref. /24 /. Das in dieser Arbeit gewählt Korrelationsverfahren bildet das DLTS Signal ΔC aus der Kapazitätsdifferenz zu zwei verschiedenen Abtastzeiten t_1 und t_2 nach dem Füllimpuls:

$$\Delta C = C(t_2) - C(t_1) \quad (2.31)$$

Für Trapkonzentrationen kleiner als die Konzentration der Grunddotierung ist die Kapazitätsänderung direkt proportional zur Ladungsänderung in den Haftstellen. Es gilt (siehe ausführliche Herleitung von Gl. 2.46) die Beziehung

$$\Delta C = \Delta C_\infty [\exp(-t_1/\tau_e) - \exp(-t_2/\tau_e)] \quad (2.32)$$

Dabei ist ΔC_{∞} der gesamte Kapazitätshub vom Abschalten des Füllimpulses bis zum Erreichen des stationären Endzustandes.

Das DLTS Signal ΔC wird maximal, wenn die Emissionszeitkonstante τ_e mit einer durch die Abtastzeiten festgelegten Beobachtungszeitkonstanten τ_B übereinstimmt:

$$\tau_e = \tau_B = (t_2 - t_1) / \ln(t_2 / t_1) \quad (2.33)$$

Diese Bedingung wird ausgenutzt, um die Emissionszeitkonstante τ_e zu bestimmen.

Die Emissionzeitkonstante kann wegen der exponentiellen Abhängigkeit von der Trapenergie und der Temperatur (s. 2.30) um viele Größenordnungen variieren. Im Prinzip könnten daher zur Zeitkonstantenbestimmung die Abtastzeiten über einen entsprechenden Größenordnungsbereich variiert werden. Zweckmäßiger ist es jedoch, die Temperaturabhängigkeit der Emissionszeitkonstante auszunutzen. Diese Methode ist in Abb. 2.5 veranschaulicht. Gezeigt sind Kapazitätstransiente und DLTS Signal für eine Haftstelle mit diskreter Energie bei verschiedenen Temperaturen. Bei hohen Temperaturen ist die Emissionszeitkonstante klein. Zur Zeit t_1 ist bereits der stationäre Endzustand erreicht und das korrelierte DLTS Signal verschwindet. Das Signal verschwindet ebenfalls bei tiefen Temperaturen, wenn die Emissionszeitkonstante groß gegen die Abtastzeiten wird. Dazwischen liegt ein Bereich endlicher Signalamplitude mit einem Maximum bei der Temperatur T_0 , für die τ_e die Bedingung (2.33) erfüllt. Die Haftstelle wird durch die Temperaturposition T_0 des Maximums und durch das zugehörige Abtastzeitenpaar (t_1, t_2) bzw. durch τ_B charakterisiert.

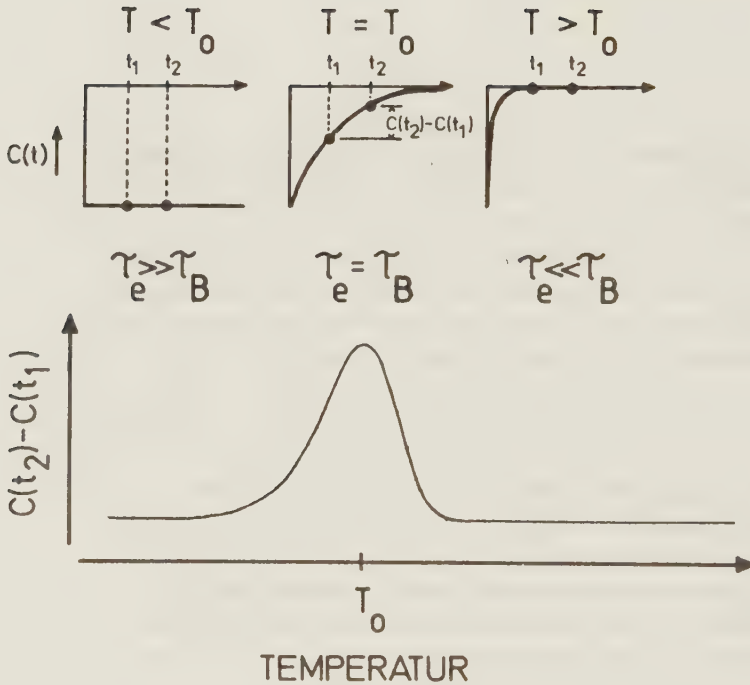


Abb. 2.5: Bestimmung der Emissionszeitkonstante nach der DLTS Methode durch Korrelation und Temperaturscan. Das DLTS Signal $C(t_2) - C(t_1)$ wird maximal, wenn die temperaturabhängige Emissionszeitkonstante τ_e mit einer vorgegebenen Beobachtungszeitkonstante τ_B übereinstimmt.

Verschiedene Haftstellen können im DLTS Spektrum (konstantes τ_B) durch unterschiedliche Temperaturpositionen der Maxima charakterisiert werden.

Die verwendete Korrelationsmethode hat den Vorteil, daß während eines einzigen Temperaturdurchlaufs eine Vielzahl von Kapazitätswerten $C(t_i)$ längs der DLTS Transiente aufgenommen werden kann. Entsprechend viele DLTS Spektren und (T_0, τ_B) -Wertepaare stehen pro Haftstelle zur Verfügung.

2.3.3 Der Arrheniusplot

In den DLTS Spektren erscheinen für unterschiedliche Beobachtungszeitkonstanten τ_B die Maxima bei verschiedenen Temperaturen T_0 . Aus der Temperaturverschiebung der Maxima lassen sich Energie und Einfangquerschnitt der Haftstelle bestimmen. Die Emissionszeitkonstante (2.30) enthält neben der expliziten Temperaturabhängigkeit im Exponentialterm noch implizit die Temperaturabhängigkeit der effektiven Zustandsdichte ($\propto T^{3/2}$), der thermischen Geschwindigkeit ($\propto T^{1/2}$) und des Einfangquerschnitts. Ist die Temperaturabhängigkeit des Einfangquerschnitts bekannt, kann diese explizit berücksichtigt werden. Häufig ist die Temperatur-Abhängigkeit des Einfangquerschnitts unbekannt. Der Einfachheit halber wird der Einfangquerschnitt im untersuchten Temperaturbereich dann als temperatur-unabhängig angenommen. Mit einer expliziten Darstellung der Temperaturabhängigkeit von N_C und v_n ($N_C = N'_C T^{3/2}$, $v_n = v'_n T^{1/2}$) kann die Gleichung (2.30) umgeschrieben werden zu:

$$\ln(\tau_B T_0^2) = -\ln(N'_C \sigma_n v'_n) + (E_C - E_T)/kT_0 \quad (2.34)$$

Die Auftragung von $\ln(\tau_B T_0^2)$ über $1/T$ wird als Arrhenius-plot bezeichnet und ergibt nach (2.34) eine Gerade. Aus der Steigung läßt sich die Trapenergie bestimmen:

$$E_C - E_T = k \frac{d[\ln(\tau_B T^2)]}{d(1/T)} \quad (2.35)$$

Der Einfangquerschnitt ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Arrheniusgeraden mit der y-Achse ($1/T=0$).

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß bei Gebrauch der exakten thermodynamischen Zustandsgrößen die Aktivierungsenergie $E_c - E_T$ in (2.34) durch eine Gibb'sche freie Energie ΔG zu ersetzen ist, während der Arrheniusplot eine Enthalpie ΔH liefert. Einsetzen von $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ in (2.34) zeigt, daß die Steigung der Arrheniusgeraden durch die Enthalpie ΔH bestimmt wird:

$$\ln(\tau_B T_o^2) = -\ln(N'_c \sigma_n v'_n) - \Delta S/k + \Delta H/kT_o \quad (2.36)$$

Bei unbekanntem ΔS und σ_n läßt sich der Entropieterm ΔS durch einen Arrheniusplot nicht vom Einfangquerschnitt trennen. Die in dieser Arbeit angegebenen Aktivierungsenergien sind daher stets die Enthalpien für die Ionisierung der Haftstellen.

2.3.4 Zusammenhang zwischen DLTS Signal und Trapkonzentration

Im folgenden Abschnitt wird der Zusammenhang zwischen dem korrelierten Kapazitätssignal und der Trapkonzentration hergestellt. Die Betrachtungen gelten sowohl für Volumenzustände mit diskreten Energien als auch für solche mit einer kontinuierlichen Energieverteilung. Im Hinblick auf eine allgemeingültige Schreibweise wird neben der Haftstellenkonzentration N_T die Größe $\Delta N_T(t)$ eingeführt. $\Delta N_T(t)$ ist die Volumenkonzentration der Haftstellen zwischen den Fermischnittpunkten, die zur Zeit t nach dem Füllimpuls durch thermische Emission umgeladen sind.

Die Raumladungstiefe während des Emissionsprozesses erhält man durch Integration der Poissongleichung von $x=0$ bis x_p . Bei der Integration wird von einer räumlich homogenen Dotier- und Trapkonzentration ausgegangen; man erhält analog zur Gleichung (2.13):

$$V_r + V_D = - \frac{kT}{e} - \frac{eN_D}{2\epsilon} x_r^2(t) - \frac{eN_T}{2\epsilon} x_{fp}^2 - \frac{e\Delta N_T(t)}{2\epsilon} (x_{fr}^2(t) - x_{fp}^2) \quad (2.37)$$

Die Haftstellen zwischen $x=0$ und x_{fp} werden vom Füllimpuls nicht besetzt. Die Haftstellen zwischen den Fermischnittpunkten x_{fp} und x_{fr} emittieren thermisch und sind für die Zeitabhängigkeit von x_r und x_{fr} verantwortlich.

Bei anliegender Füllimpulsspannung gilt:

$$V_p + V_D = - \frac{kT}{e} - \frac{eN_D}{2\epsilon} x_p^2 - \frac{eN_T}{2\epsilon} x_{fp}^2 \quad (2.38)$$

Die Differenz der Gleichungen (2.37) und (2.38) ergibt:

$$\frac{2\epsilon}{e} (V_p - V_r) = N_D [x_r^2(t) - x_p^2] + \Delta N_T(t) [x_{fr}^2(t) - x_{fp}^2] \quad (2.39)$$

Einsetzen von t_1 bzw. t_2 in (2.39) und Bildung der Differenz von (2.39) bei den beiden Abtastzeiten führt auf:

$$N_D [x_r^2(t_1) - x_r^2(t_2)] = \quad (2.40)$$

$$[\Delta N_T(t_2) - \Delta N_T(t_1)] [x_{fr}^2(t_2) - x_{fp}^2] - \Delta N_T(t_1) [x_{fr}^2(t_1) - x_{fp}^2]$$

Hierbei wurde auf der rechten Seite der Term $\Delta N_T(t_1) x_{fr}^2(t_2)$ im ersten Glied abgezogen und im zweiten wieder hinzugeaddiert. Die Gleichung gewinnt dadurch eine anschauliche Bedeutung. Die linke Seite charakterisiert die zwischen t_1 und t_2 abnehmende Tiefe der Raumladungszone, welche die zusätzliche Haftstellenladung kompensiert. Das erste Glied der rechten Seite beschreibt die Haftstellenumladung zwischen den Meßzeitpunkten. Das letzte Glied erfaßt die Haftstellen am Ende der Raumladungszone, die zum

Zeitpunkt t_1 bereits umgeladen waren. Durch die abnehmende Raumladungszonentiefe rutschen diese Haftstellen bis zum Zeitpunkt t_2 wieder unter das Fermi-niveau und werden erneut mit Elektronen besetzt. Bei einer Trapkonzentration vergleichbar mit der Grunddotierung wird dieser Effekt merklich und führt zu einem nichtexponentiellen Verlauf der Kapazitätstransiente.

Eine direkte Proportionalität des Kapazitätssignals zur Haftstellenumladung erhält man unter der Bedingung, daß die Trapkonzentration klein ist im Vergleich zur Grunddotierung: $N_T \ll N_D$. Dann ändert sich, wie man an Gleichung (2.40) sieht, die Raumladungstiefe während der Haftstellenumladung nur wenig ($\Delta x_r \ll x_r$). In diesem Fall kann die zeitliche Änderung von x_{fr} gegenüber der Raumladungstiefe von x_{fr} nach x_{fp} vernachlässigt und der Fermischnittpunkt x_{fr} als zeitlich konstant angesehen werden. Mit dieser Näherung lautet (2.40):

$$\frac{1}{C_r^2(t_1)} - \frac{1}{C_r^2(t_2)} = \frac{1}{\epsilon^2 A^2 N_D} [\Delta N_T(t_2) - \Delta N_T(t_1)] [x_{fr}^2 - x_{fp}^2] \quad (2.41)$$

Hierbei wurde von der Beziehung $C_r = \epsilon A / x_r$ (2.10) Gebrauch gemacht. Diese Beziehung zeigt auch, daß die Bedingung $N_T \ll N_D$ (bzw. $\Delta x_r \ll x_r$) äquivalent ist zu der Bedingung $\Delta C \ll C_r$. Die Taylorentwicklung der linken Seite von (2.41) kann damit in guter Näherung nach dem linearen Glied abgebrochen werden:

$$1/C_r^2(t_1) - 1/C_r^2(t_2) \approx 2\Delta C / C_r^3$$

$$\begin{aligned} \text{mit:} \quad \Delta C &= C_r(t_2) - C_r(t_1) \\ C_R &= [C_r(t_1) + C_r(t_2)]/2 \end{aligned} \quad (2.42)$$

Entwickelt wurden die Ausdrücke $1/[C_R \pm \Delta C/2]^2 \approx 1/C_R^2 \mp \Delta C/C_R^3$. Nach (2.41) und (2.42) ist das korrelierte DLTS Signal direkt proportional zur Konzentration der im Zeitintervall von t_1 nach t_2 umgeladenen Haftstellen:

$$C_r(t_2) - C_r(t_1) = \frac{C_R^3}{2e^2 A^2 N_D^*} [\Delta N_T(t_2) - \Delta N_T(t_1)] [x_{fr}^* - x_{fp}^2] \quad (2.43)$$

Es sind noch drei Bemerkungen zu dieser Gleichung angebracht. In (2.43) wurde die Grunddotierung N_D durch eine effektive Grunddotierung N_D^* ersetzt. In N_D^* sind Haftstellen berücksichtigt, die auf Grund ihrer Emissionszeitkonstante keinen Beitrag zur Differenz der $\Delta N_T(t_i)$ und zum korrelierten DLTS Signal liefern. Wie sich an Hand der Herleitung von (2.43), ausgehend von (2.37), leicht nachvollziehen läßt, haben Haftstellen größerer Zeitkonstante ($\tau_e > \tau_B$) keinen Einfluß auf das DLTS Signal. Trapniveaus hingegen, die viel schneller emittieren als die beobachteten Traps ($\tau_e < \tau_B$) wirken in (2.43) wie die Grunddotierung. Sie werden additiv zur eigentlichen Grunddotierung N_D in der effektiven Grunddotierung N_D^* berücksichtigt. Auch für diese Haftstellen soll die Bedingung $N_T < N_D$ erfüllt sein, denn bei der Einführung der effektiven Grunddotierung wird vernachlässigt, daß die Haftstellen zwischen dem jeweiligen x_{fr} und x_r besetzt sind.

Bei der Herleitung von (2.43) wurde von einer räumlich homogenen Trapkonzentration ausgegangen. Diese Annahme wurde zur vollständigen Integration der Poissonsgleichung benötigt. Bei einer beliebigen räumlichen Trapverteilung kann die Integration über die Trapkonzentration nicht in allgemeiner Form vollzogen werden. Der Ausdruck (2.43) bleibt aber für eine inhomogene Trapverteilung gültig, wenn die Konzentration ΔN durch eine gemittelte Konzentration

$\Delta N = 2x_{fp} \int^{x_{fr}} x_{\Delta} N(x) dx / (x_{fr}^2 - x_{fp}^2)$ ersetzt wird. Was die Homogenität der Grunddotierung betrifft, so geht streng genommen nur die Grunddotierung an der Stelle x_r direkt in (2.43) ein (s.linke Seite von Gl. 2.40). Die Beziehung (2.43) enthält aber die Fermischnittpunkte x_{fr} und x_{fp} , zu deren Bestimmung (s.Gl.2.11) die Grunddotierung im Bereich von x_{fp} nach x_r als homogen vorausgesetzt wird.

Eine bei den Messungen ebenfalls verwendete Modifikation des DLTS Verfahrens ist das DDLTS Verfahren (Double Correlated Deep Level Transient Spectroscopy / 33, 35 /). Die DDLTS Korrelation bildet die Differenz über je zwei Abtastzeiten bei zwei verschiedenen Füllimpulsspannungen V_{p1} und V_{p2} ($|V_{p1}| < |V_{p2}| < |V_r|$). Die Betrachtungen dieses Abschnitts gelten auch für das DDLTS Verfahren. Es kommt lediglich zwischen (2.39) und (2.40) eine zusätzliche Differenzbildung mit den beiden Füllimpulshöhen V_{p1} und V_{p2} hinzu. Der Zusammenhang zwischen dem DDLTS Signal und der Konzentration der umgeladenen Haftstellen lautet:

$$\Delta C = \frac{C_R^3}{2\epsilon^2 A^2 N_D} [\Delta N_T(t_2) - \Delta N_T(t_1)] [x_{fp2}^2 - x_{fp1}^2] \quad (2.44)$$

$$\text{mit } \Delta C = [C_{p2}(t_1) - C_{p1}(t_1)] - [C_{p2}(t_2) - C_{p1}(t_2)]$$

Dieser Zusammenhang ähnelt der entsprechenden Beziehung (2.43) beim DLTS Verfahren. Lediglich die Fermischnittpunkte sind modifiziert. Bei der DDLTS Korrelation liefert -unabhängig von der Sperrspannung- nur die Differenz der von den beiden Füllimpulsen besetzten Haftstellen einen Beitrag zum Signal.

2.3.4.1 DLTS Signal für Volumenzustände diskreter Energie

Für eine Haftstelle diskreter Energie berechnet sich die Konzentration der zu den Meßzeitpunkten t_i umgeladenen Zustände direkt aus (2.28) mit besetztem Anfangszustand und unbesetztem Endzustand:

$$\Delta N_T(t_i) = N_T [1 - \exp(-t_i/\tau_e)] \quad (2.45)$$

Der Zusammenhang zwischen DLTS Signal und Trapkonzentration lautet damit:

$$C_r(t_2) - C_r(t_1) = \frac{C_R^3}{2\epsilon^2 A^2 N_D} N_T [\exp(-t_1/\tau_e) - \exp(-t_2/\tau_e)] [x_{fr}^2 - x_{fp}^2] \quad (2.46)$$

2.3.4.2 DLTS Signal für Volumenzustände mit kontinuierlicher Energieverteilung

Die Methode zur Auswertung einer kontinuierlichen Energieverteilung ist bekannt für Grenzflächenzustände an der Si-SiO₂ Grenzfläche /36-39/. Sie wird im folgenden auf eine energetisch und räumlich kontinuierliche Verteilung von Zuständen erweitert. Volumenzustände mit kontinuierlicher Energieverteilung werden durch ihre Zustandsdichte pro Volumeneinheit und Energieintervall $D_{BT}(E)$ charakterisiert. Der Index "BT" steht für "Bulk Traps" zur Unterscheidung von der bei Grenzflächenzuständen gebräuchlichen Zustandsdichte D_{IT} ("Interface Traps") pro Energie- und Flächeneinheit.

Das DLTS Signal einer kontinuierlichen Energieverteilung von Zuständen ist eine Überlagerung aus vielen Transienten mit unterschiedlicher Zeitkonstante. Die Volumenkonzentration der zum Signal beitragenden Zustände ergibt sich durch Integration über die Energie:

$$\Delta N_T(t_2) - \Delta N_T(t_1) = \int D_{BT}(E) [\exp(-t_1/\tau_e(E)) - \exp(-t_2/\tau_e(E))] dE$$

$$\text{mit } 1/\tau_e(E) = \sigma_n v_n N_c \exp [-(E_c - E)/kT] . \quad (2.47)$$

Die Integration erstreckt sich über den Bereich der Bandlücke, in dem Majoritätsträgeremission auftritt. Die Emissionszeitkonstante τ_e ist von (2.30) übernommen.

Bei der Berechnung des Integrals muß vorausgesetzt werden, daß die Emissionszeitkonstante eine eindeutige Funktion der Energie ist. Das bedeutet, daß für Zustände einer festen Energie E nur ein einziger Einfangquerschnitt $\sigma_n(E)$ existiert. Die Differenz der beiden Exponentialfunktionen in der eckigen Klammer des Integranten von (2.47)-im weiteren als Spektralfunktion bezeichnet-bildet eine peakförmige Funktion. Sie wird maximal, wenn für die Emissionszeitkonstante gilt:

$$\tau_e = \tau_B = (t_2 - t_1) / \ln(t_2/t_1) \quad (2.48)$$

Dieser Zeitkonstante kann nach (2.30) die Trapenergie E_o zugeordnet werden mit:

$$E_c - E_o = kT \ln(\sigma_n v_n N_c \tau_B) \quad (2.49)$$

In Abb. 2.6 ist die Spektralfunktion über der dimensionslosen Variablen $(E - E_o)/kT$ für $t_2/t_1 = 2$ aufgetragen.

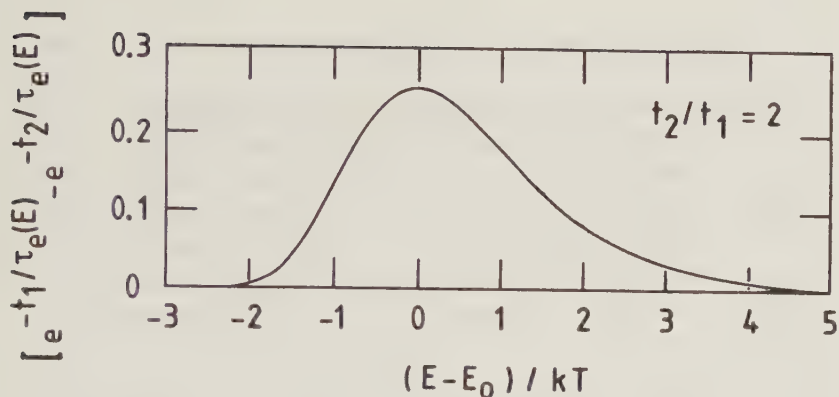


Abb. 2.6: Spektralfunktion der Trapemissionsverteilung für eine kontinuierliche Verteilung von Zuständen. Nur Zustände in einem schmalen Energieintervall um E_0 tragen zum DLTS Signal bei. Die normiert aufgetragene Spektralfunktion hängt allein vom Verhältnis der Abtastzeiten ab.

Bei dieser normierten Art der Auftragung und bei konstantem Einfangquerschnitt hängt die Spektralfunktion nur noch vom Verhältnis der Abtastzeiten ab. Die Abbildung zeigt, daß nur Zustände aus einem schmalen Energieintervall ΔE_0 um E_0 (volle Halbwertsbreite ca. $2,5kT$) einen Beitrag zum Integral (2.47) liefern. Für die Integrationsgrenzen kann somit $\pm\infty$ gesetzt werden. Wenn Einfangquerschnitt und Zustandsdichte so schwach variieren, daß sie innerhalb des Intervalls ΔE_0 als konstant angesehen werden können, wird das Integral exakt lösbar [36-39]. Man erhält für (2.47):

$$\Delta N_T(t_2) - \Delta N_T(t_1) = D_{BT}(E_0)kT \ln(t_2/t_1) \quad (2.50)$$

In Ref. / 38 / wird untersucht, welche Abweichungen sich durch die Energieabhängigkeit von Zustandsdichte und Einfangquerschnitt gegenüber der aufgeführten analytischen Lösung des Integrals ergeben: Wird die Zustandsdichte innerhalb ΔE_0 als lineare Funktion der Energie angesetzt, so bleibt (2.50) gültig, wenn die Peakenergie E_0 durch die Schwerpunktenenergie E_m ersetzt wird. Der Unterschied zwischen E_m und E_0 ist jedoch kleiner als kT und liegt außerhalb der Energieauflösung der Messung / 39 /. Die Energieabhängigkeit des Einfangquerschnitts hat keinen Einfluß auf die Lösung des Integrals, solange $kT \cdot d \ln \sigma(E) / dE$ gegen 1 vernachlässigt werden kann.

Die Kombination von (2.43) und (2.50) liefert für energetisch kontinuierlich verteilte Volumenzustände den Zusammenhang zwischen dem korrelierten DLTS Signal und der Zustandsdichte $D_{BT}(E_0)$:

$$C(t_2) - C(t_1) = \frac{C_R^3}{2\epsilon^2 A^2 N_D^*} \cdot D_{BT}(E_0) kT \ln(t_2/t_1) \cdot (x_{fr}^2 - x_{fp}^2) \quad (2.51)$$

2.3.5 Auswertung der DLTS Messungen

Im folgenden Abschnitt werden die zur Auswertung der DLTS Messungen verwendeten Formeln zusammengestellt und der Gang der Auswertung skizziert. Die Gleichungen gelten unabhängig vom Leitungstyp. Für eine allgemeingültige Schreibweise werden die Energien E' auf das jeweilige Majoritätsträgerband bezogen, also $E' = E_c - E$ in n-Typ und $E' = E - E_v$ in p-Typ Material. Unterschiedliche Materialparameter sind durch Doppelindizes n/p oder c/v gekennzeichnet.

Volumenzustände mit kontinuierlicher Energieverteilung

Für Volumenzustände mit kontinuierlicher Energieverteilung gilt nach (2.48), (2.49) und (2.51):

$$D_{BT}(E') = \left(\frac{C(t_2) - C(t_1)}{kT \ln(t_2/t_1)} \right) \cdot \left(2\epsilon^2 A^2 N_D^* \frac{1}{C_R \cdot (x_{fr}^2 - x_{fp}^2)} \right) \quad (2.52)$$

mit $E' = kT \ln(\sigma_{n/p} v_{n/p} N_C / v T_B)$

$$\tau_B = (t_2 - t_1) / \ln(t_2/t_1) \quad (2.53)$$

Der Ausdruck für die Zustandsdichte (2.52) zerfällt in zwei Glieder. Die linke Klammer ist das auf die Spektralfunktion normierte DLTS Signal der Traps $\Delta C^* = [C(t_2) - C(t_1)] / [kT \ln(t_2/t_1)]$. Die rechte Klammer enthält die charakteristischen Größen der Raumladungszone und ist im wesentlichen durch die Grunddotierung bestimmt. Von den Trapeigenschaften geht über die Fermischnittpunkte nur deren energetische Lage in die rechte Klammer ein. Die Bestimmungsgleichung für die Energie (2.53) enthält den zunächst noch unbekannten Einfangquerschnitt.

Für die Auswertung der Zustandsdichte als Funktion der Energie wird vorausgesetzt, daß die zweite Klammer in (2.52) für eine feste Energie E' konstant ist. Das bedeutet, daß die Bestimmungsgrößen der Raumladungszone innerhalb eines begrenzten Temperaturintervalls ΔT als temperaturunabhängig angesehen werden können. Das Intervall ΔT (Größenordnung 10K) hängt über (2.53) von der Größe des Zeitintervalls ab, in dem die verwendeten Korrelationszeiten liegen. Die obige Voraussetzung ist unter der bereits aufgestellten Bedingung $N_T \ll N_D (\Delta C \ll C_R)$ leicht erfüllbar. In diesem Fall sind die Fermischnittpunkte und die Raumladungskapazität durch die flache Dotierung bestimmt; die Raumladungskapazität C_R kann zusätzlich durch eine spezielle Meßtechnik festgehalten werden.

Mit der Konstanz der zweiten Klammer folgt aus (2.52), daß für alle Korrelationszeitpaare zu einer festen Energie E' stets dieselbe Amplitude des normierten DLTS Signals $\Delta C^*(E')$ gehört. Für jeden Wert von ΔC^* kann damit die zugehörige Energie E' aus der Temperaturposition der normierten Amplitude bei verschiedenen Beobachtungszeitkonstanten mit Hilfe eines Arrheniusplots bestimmt werden:

$$E' = \frac{d[\ln(\tau_B T^2)]}{d(1/T)} \quad (2.54)$$

Den zugehörigen Einfangquerschnitt $\sigma(E)$ erhält man aus (2.53). Ist y der Achsenabschnitt der Arrheniusgerade ($y = -\ln(\tau_B T^2)$) an der Stelle $1/T=0$, so gilt:

$$\sigma_{n/p} = \exp(y) / (N'_c / v'_{n/p}) \quad (2.55)$$

Damit ist der Verlauf des Einfangquerschnitts $\sigma(E)$ und des normierten DLTS Signals $\Delta C^*(E)$ als Funktion der Energie bekannt.

Die Zustandsdichte $D_{BT}(E)$ als Funktion der Energie kann nun für jedes $\Delta C^*(E)$ mit (2.52) aus den experimentellen Parametern der Raumladungszone berechnet werden. Alle benötigten Größen sind bekannt:

- Die Kontaktfläche A ist durch die Probenpräparation vorgegeben
- Die Kapazität $C_R = [C(t_1) + C(t_2)] / 2$ ist eine Meßgröße
- Die effektive Dotierkonzentration wird aus einer punktuellen Messung der CV-Steigung am Rand der Raumladungszone bestimmt. Ist die Periode des Spannungssignals (z.B. aufmoduliertes Rechtecksignal) kleiner als die Beobachtungszeitkonstante τ_B so gilt nach (2.17):

$$N_D^* = - \frac{C_r^3}{\epsilon A^2 e} \left[\frac{dC_r}{d|V_r|} \right]^{-1} \quad (2.56)$$

- Zur Berechnung der Fermischnittpunkte wird die Lage des Fermi-niveaus benötigt. Da nur nichtentartete Halbleiter betrachtet werden (Abschn. 2.2), läßt sich für die Konzentration der freien Majoritätsladungsträger n_M die Boltzmann-Näherung verwenden:

$$n_M = N_{C/V} \exp (-E_F^i/kT) \quad (2.57)$$

Die Konzentration n_M kann wegen $N_T \ll N_D$ gleich der effektiven Dotierkonzentration N_D^* gesetzt werden; damit erhält man für die Fermienergie:

$$E_F^i = kT \ln(N_{C/V}/N_D^*) \quad (2.58)$$

Die Fermischnittpunkte lassen sich aus E_F^i , den gemessenen Kapazitäten C_r bzw. C_p bei anliegender Sperr- bzw. Füllimpulsspannung und der im Arrheniusplot gewonnenen Trapenergie E' berechnen. Nach (2.11) und (2.16) gilt:

$$x_{fr} = x_r - \Delta x_f$$

$$x_{fp} = x_p - \Delta x_f$$

mit

$$x_r = \epsilon A / C_r \text{ bzw. } x_p = \epsilon A / C_p \quad (2.59)$$

$$\Delta x_f = \left(\frac{2\epsilon}{e^2 N_D^*} (E' - E_F^i - kT) \right)^{1/2}$$

Zur Auswertung von DDLTS Messungen ist bei ansonsten analogem Vorgehen in Gl. (2.52) x_{fp} durch x_{fp1} , x_{fr} durch x_{fp2} und das DLTS Signal (2.31) durch das DDLTS-Signal (2.44) zu ersetzen.

Das beschriebene Auswerteverfahren ist nur anwendbar, wenn der Zusammenhang zwischen normiertem DLTS Signal und Temperatur eindeutig ist. Zeigen Spektren einen waagrechten Verlauf des normierten Signals über der Temperatur, so läßt sich der Signalamplitude kein definierter Temperaturwert zuordnen. Die Energiebestimmung mit einem Arrheniusplot ist dann nicht möglich. In diesem Fall kann der Verlauf der Zustandsdichte über der Energie lediglich abgeschätzt werden, indem ein plausibler Wert für den Einfangquerschnitt vorgegeben wird. Der Zusammenhang zwischen Energie und Temperatur läßt sich mit Gleichung (2.53) herstellen und ΔC^* wie oben mit (2.56) bis (2.59) auf eine Zustandsdichte umrechnen.

Volumenzustände diskreter Energie

Die Bestimmung von Energie und Einfangquerschnitt für Volumenzustände diskreter Energie erfolgt nach den Ausführungen des Abschnitts 2.3.3 durch einen Arrheniusplot (Gl. 2.54 und 2.55) mit den Temperaturpositionen der Peakmaxima. Die Konzentration der Zustände kann aus der Signalamplitude im Peakmaximum ($\tau_e = \tau_B$) berechnet werden. Nach (2.46) gilt:

$$N_T = \left(\frac{[C(t_2) - C(t_1)]_m}{\exp(-t_1/\tau_B) - \exp(-t_2/\tau_B)} \right) \left(2e^{2A} 2N_D^* \frac{1}{C_R^3 (x_{fr}^2 - x_{fp}^2)} \right) \quad (2.60)$$

Der Index m am DLTS Signal bezeichnet das Peakmaximum. Die rechte Klammer mit den Bestimmungsgrößen der Raumladungszone ist identisch mit dem entsprechenden Ausdruck für energetisch kontinuierlich verteilte Zustände. Sie enthält nur bekannte Größen. Die Konzentration N_T kann damit aus (2.60) mit den Gleichungen (2.56) bis (2.59) berechnet werden.

3. Meßapparatur

Bei der neu entwickelten DLTS Anlage handelt es sich um ein rechnergesteuertes System, mit dem alle zur Auswertung benötigten Daten in einem einzigen Temperaturdurchlauf gewonnen werden. Die Apparatur zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit, eine besonders schnelle Datenverarbeitung und die vollständige Automatisierung des Meß- und Auswerteprozesses aus. Verschiedene Meßverfahren sind ohne Hardwareänderung möglich. Zunächst wird der Aufbau der Hardware beschrieben. Die beiden nachfolgenden Abschnitte geben einen kurzen Überblick über die Meß- und Auswertesoftware.

3.1 Aufbau der Hardware

Das Blockdiagramm der DLTS Anlage ist in Abb. 3.1 wiedergegeben. Die Anlage läßt sich in 3 Teilsysteme gliedern: in das direkte Meßsystem (I), in das Steuerungs- und Datenerfassungssystem (II) und in das Computersystem (III).

Das direkte Meßsystem besteht aus:

- einem Leybold VSK 4/300 Verdampferkryostaten (1) und einer Temperatursteuerung mit flüssig-Helium Versorgung (2),
- einem Temperaturfühler (3),
- einer Boonton 72B Kapazitätsmeßbrücke (4) in Verbindung mit einem programmierbaren Kompensationskondensator (5)

Das Steuerungs- und Datenerfassungssystem enthält:

- ein HP 3478A Digitalmultimeter (6) zum Einlesen des Temperatursignals,
- einen HP 6942A Multiprogrammer (7), der die Probenspannung ausgibt, die Kapazitätswerte vom Analogaus-

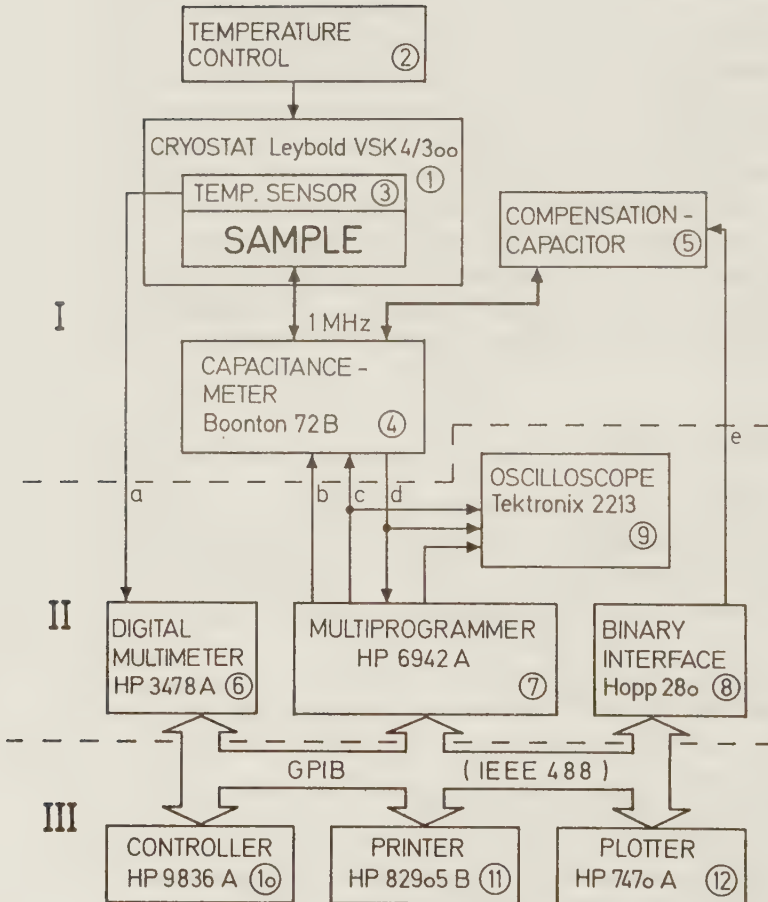


Abb. 3.1: Blockdiagramm der DLTS Anlage

gang der Boonton Brücke einliest und die Zeitablaufsteuerung der einzelnen DLTS Transienten übernimmt.

- ein Hopp 280 Binar Interface (8), das den Wert des Kompensationskondensators überträgt,
- einen Tektronix Zweikanaloszilloskop (9), der die Kapazitäts-, Spannungs- und Triggersignale zu Kontrollzwecken darstellt.

Das Computersystem besteht aus:

- einem HP 9836A Computer (10), der die Mittelung und Speicherung der Meßdaten übernimmt, den Ablauf des Temperaturscans kontrolliert und die automatische Auswertung der abgespeicherten Daten durchführt.
- einem HP 82905B Drucker (11) und einem HP 7470A Plotter (12) zur tabellarischen oder graphischen Ausgabe der Meßergebnisse.

Funktion und Aufbau der einzelnen Komponenten werden in den folgenden Abschnitten genauer beschrieben.

3.1.1 Anordnung zur Temperatursteuerung

Zur Durchführung der Messung wird die Probe in einen Leybold VSK 4/300 He-Verdampferkryostataten eingebaut. Der Kryostat gestattet das Durchlaufen des Temperaturbereichs von 10 bis 380K in ca. einer Stunde. Die Temperaturregelung erfolgt mit Hilfe eines Regelgeräts (Leybold ER3), das den Strom einer Heizwicklung und über ein elektrisch gesteuertes Regelventil den He-Durchfluß entsprechend einstellt. Das Regelgerät ist in der Lage, die Temperatur auf einem eingestellten Wert konstant zu halten und damit für DDLTS Profil- oder CV-Messungen bei tiefen Temperaturen geeignet. Während des DLTS Temperatur-

scans wird jedoch bei ausgeschalteter Regelung mit konstantem He-Durchfluß gekühlt oder mit konstanter elektrischer Leistung geheizt.

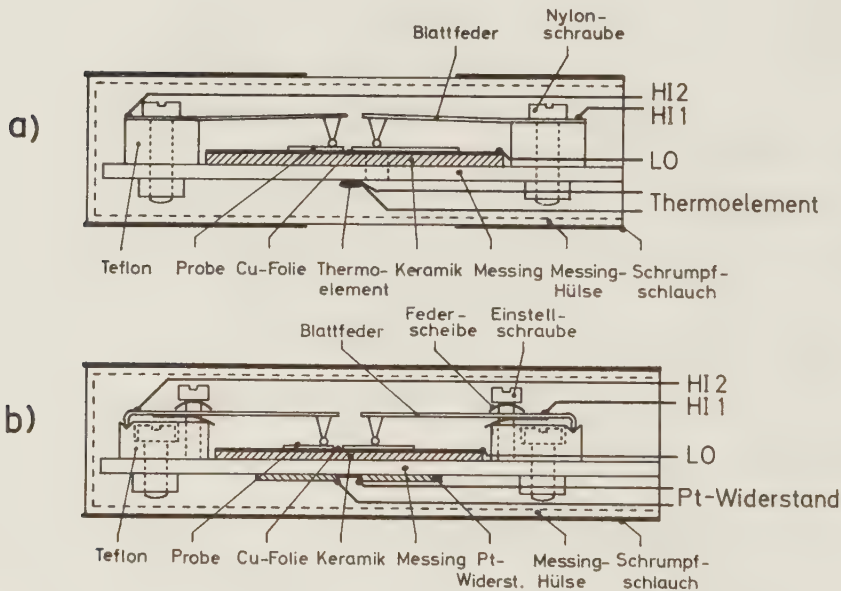


Abb. 3.2: Mechanischer Aufbau der beiden verwendeten Probenhalter

Die Probe wird für die Messung in einen speziell entwickelten Probenhalter eingebaut. Details der beiden verwendeten Probenhalter sind in Abb. 3.2 gezeigt. Beide Halter bieten jeweils Platz für zwei Proben, so daß während

eines einmaligen Abkühl- und Aufheizvorgangs zwei verschiedene Proben gemessen werden können. Der elektrische "Hi"-Kontakt ist eine Blattfeder aus Phosphor-Bronze mit einer Platinperle. Die Blattfeder ist durch einen Teflonklotz vom Messingträger des Probenhalters elektrisch isoliert und sorgt gleichzeitig für die mechanische Befestigung der Probe. Den zweiten elektrischen Kontakt "Low" bildet eine Kupferfolie, die mit einem gut wärmeleitenden Plättchen aus Al_2O_3 Keramik von der Trägerplatte isoliert ist. Die Probenhalter werden durch eine Messinghülse elektrisch abgeschirmt. Hülse, Trägerplatte, Abschirmung der Meßkabel und Kapazitätsmeßbrücke besitzen eine gemeinsame Erdung. Vom Kryostaten sind die Probenhalter zur Vermeidung störender Erdschleifen durch eine Kunststoffummantelung der Hülse und die Verwendung von Kunststoffflanschen elektrisch isoliert. Die beiden Halter unterscheiden sich im Temperatursensor. Das Modell a verwendet ein AuFe/Chromel Thermoelement und das Modell b einen Pt-Widerstand. Der Halter b besitzt außerdem eine Federscheibe zur Feinabstimmung des Auflagedrucks. Die Eichung der Temperatursensoren erfolgte mittels einer geeichten Ge-Temperaturmeßdiode, die am Ort der Probe montiert war.

3.1.2 Der Multiprogrammer

Der Multiprogrammer übernimmt die Ausgabe der Probenspannung sowie das Einlesen und Zwischenspeichern der Kapazitäts-transienten. Die Zeitablaufsteuerung zur Aufnahme einer Einzeltransiente oder einer Serie von Einzeltransienten wird von diesem Gerät selbständig durchgeführt.

Der Multiprogrammer ist eine Aufnahmeeinheit für verschiedene vom Benutzer wählbare Einschubkarten. Die Einschubkarten unserer DLTS Anlage und ihre logische Verknüpfung werden im Blockschaltbild der Abb. 3.3 gezeigt. Die verwendeten Kartenanschlüsse sind durch die Herstellerbezeichnung gekennzeichnet. Jede einzelne Karte läßt sich über den "General Purpose Interface Bus" (GPIB, Bus nach Norm IEEE 488) vom Computer softwaremäßig vollständig kontrollieren. Zusätzlich können die Karten hardwaremäßig verknüpft und so direkt angesteuert werden. Das Verknüpfungsschema in Abb. 3.3 ist für die Kontrolle von DLTS Transienten bestimmt.

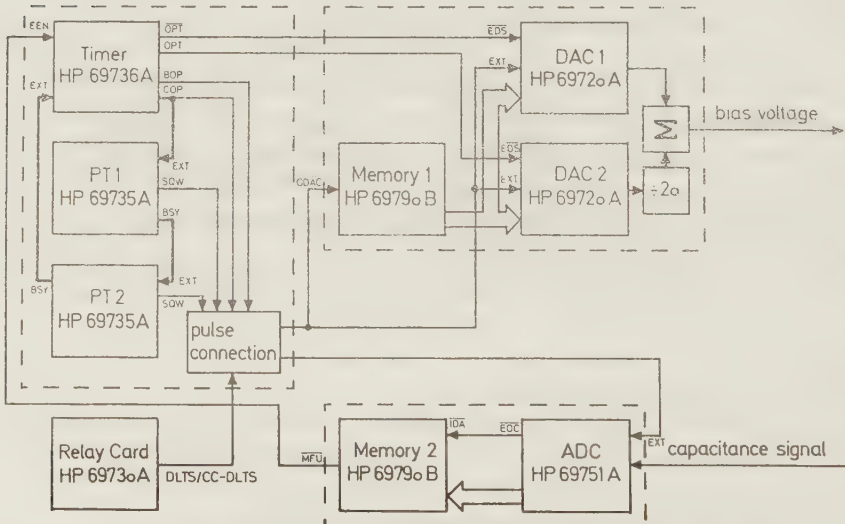


Abb. 3.3 Blockschaltbild des Multiprogrammers. Die Einschubkarten zur Zeitablaufsteuerung, zur Ausgabe der Probenspannung und zum Einlesen des Kapazitätssignals sind in den gestrichelt umrandeten Feldern zusammengefaßt.

Die Einschubkarten können zu drei Gruppen mit den folgenden Funktionen zusammengefaßt werden:

- Zeitablaufsteuerung
- Ausgabe der Probenspannung
- Einlesen des Kapazitätssignals

Diese Funktionen werden in den folgenden 3 Abschnitten detailliert beschrieben. Die Relaiskarte ist im genannten Ordnungsschema nicht enthalten. Sie dient zur Rechnerkontrolle langsamer Schaltvorgänge, z.B. zur Meßbereichswahl an der Boonton Brücke oder zum Umschalten zwischen DLTS/CC-DLTS Betrieb. Durch diese zusätzliche Karte wird der Meßprozeß vollständig automatisiert.

3.1.2.1 Zeitablaufsteuerung

Zur Zeitablaufsteuerung bei der Aufnahme der DLTS Transienten dienen eine Timer Karte, zwei Pulse Train (PT) Karten und eine "pulse connection" Eigenbaukarte. Diese Karten generieren alle nötigen Triggerimpulse zur Ausgabe der Impuls- oder Sperrspannung sowie zum Einlesen des Kapazitätssignals an den gewählten Abtastzeiten. Die Verknüpfung der Karten untereinander ist aus Abb. 3.3 ersichtlich. Ein Schaltplan der "pulse connection" Karte und ein Impulsdigramm zur Veranschaulichung der Zeitablaufsteuerung sind in Abb. 3.4 aufgeführt.

Zunächst wird die Funktionsweise der Timer und Pulse Train Karten erläutert. Die Ausgangssignale, aus denen die benötigten Triggerimpulse gewonnen werden, sind in den Zeilen 1 bis 4 in Abb. 3.4 zusammengestellt. Der Timer erzeugt einen Einzelimpuls von programmierbarer

Länge (Zeile 15), welcher die Dauer des DLTS Füllimpulses festlegt. Am Anfang und Ende dieses Impulses gibt der Timer jeweils einen Nadelimpuls aus ("beginning of output pulse" (BOP), Zeile 3 und "completion of output pulse" (COP), Zeile 4). Diese Nadelimpulse sind die Triggersignale für den DLTS Füllimpuls. Der Ende-Impuls COP triggert zugleich den ersten Pulse Train PT 1 über dessen "external trigger" (EXT) Eingang. Die Pulse Train Karte erzeugt eine Folge äquidistanter Rechteckimpulse von programmierbarer Anzahl und Dauer ("square wave" (SQW), Zeile 1). Die negativen Flanken dieser Impulse legen die Abtastzeiten längs der DLTS Transiente fest. Die Ausgabe des Impulszugs wird auf der Karte durch ein "busy" (BSY) Signal angezeigt. Die abfallende Flanke dieses Signals triggert bei Abschluß des Impulszugs den zweiten Pulse Train PT 2. Sein Ausgangssignal (Zeile 2) hat dieselbe Funktion wie beim ersten Pulse Train. Anzahl und Dauer der Impulse sind jedoch unabhängig vom PT 1 programmierbar. Dadurch ist es möglich, den Abstand der Abtastzeiten längs der DLTS Transiente zu ändern.

Die "pulse connection" Karte hat die Aufgabe, die einzelnen Triggerimpulse der Zeilen 1 bis 4 zusammenzufassen. Die Betriebsspannung bezieht die Karte vom PT 2. Zur Veranschaulichung der Funktionen der "pulse connection" Karte ist in Abb. 3.4 die Signalform an verschiedenen Punkten der Schaltung aufgeführt. Die Nadelimpulse (3) und (4) des Timers werden mit einem ODER-Gatter verknüpft (8). Die beiden Impulse stehen am Ausgang (13) und invertiert am Ausgang (14) als Trigger für den DLTS Füllimpuls zur Verfügung. Die Ausgangssignale (1) und (2) der Pulse Train Karten werden am Eingang der Schaltung differenziert (5) und (6). Über die PNP-Transistoren werden die positiven

Flanken ausgefiltert, die negativen Flanken verstärkt und mit einem ODER-Gatter zusammengefaßt (7). Der Impulszug (7) steht am Ausgang (11) und invertiert am Ausgang (12) als Zeitgeber für die DLTS Abtastpunkte zur Verfügung. Zur optischen Kontrolle durch den Benutzer werden die Nadelimpulse von (7) durch den Monovibrator 555 in Rechteckimpulse größerer Breite umgewandelt (10) und auf den Z-Eingang (Dunkeltastung) des Oszillographen gegeben. Die Dauer der Dunkelastung ist mit einem Potentiometer an der Schaltung einstellbar. Auf dem Oszillographenschirm werden die Abtastzeiten durch Unterbrechungen im Kurvenverlauf angezeigt (17).

Die "pulse connection" Karte ist sowohl für den DLTS (DDLTS) als auch für den CC-DLTS Betrieb (rechte Spalte in Abb. 3.4) ausgelegt. Im DLTS Betrieb dient der Impulszug (7) nur zur Festlegung der Abtastzeiten und ist von den Triggerleitungen für die Spannungsausgabe (13) und (14) getrennt. Bei CC-DLTS (Constant Capacitance Deep Level Transient Spectroscopy /40/) liefert dieser Impulszug zusätzlich die Triggersignale für die digitale Nachführung der Sperrspannung zum Konstanthalten der Kapazität. Die Umschaltung zwischen beiden Betriebsarten erfolgt über ein Relais auf der Relaiskarte, mit dessen Hilfe ein NAND-Gatter entweder gesperrt (DLTS) oder durchgeschaltet (CC-DLTS) wird. In letzterem Fall wird der Impulszug (7) mit den Timerimpulsen (8) ODER- verknüpft (13) und (14). Im CC-DLTS Betrieb kann damit an den von den Pulse Trains festgelegten Zeitpunkten eine Änderung der Sperrspannung erfolgen.

Nach der Aufnahme einer Einzeltransiente gemäß dem oben beschriebenen Zeitablauf triggert das BSY-Signal der PT 2 Karte erneut den Timer (s. Abb. 3.3). Es entsteht

so eine Endlosschleife Timer-PT1-PT2-Timer..., die den Multiprogrammer befähigt nach dem letzten Abtastpunkt selbständig eine neue Transiente zu starten. Die Endlosschleife wird durch Stilllegen des Timers unterbrochen. Dies kann softwaremäßig geschehen (z.B. bei der schnellen CV-Routine in Abschn. 3.2.1). Speziell bei der Transientenaufnahme wird der Timer durch ein "memory full" (MFU) Signal über den "external enable" (EEN) Eingang blockiert. Das MFU-Signal wird von der Memory 2 Karte generiert, wenn eine vorgegebene Anzahl von Meßwerten eingelesen worden ist. Durch die beschriebene Verknüpfung der Zeitsteuerungskarten ist der Multiprogrammer in der Lage, eine wählbare Anzahl von Transienten selbständig zu messen, ohne daß die Steuerungstätigkeit des Computers in Anspruch genommen wird. Dem Computer steht damit freie Rechenzeit zur Datenmittelung zur Verfügung. Durch den parallelen Einsatz von Multiprogrammer und Computer konnte die für einen Temperaturscan benötigte Meßzeit deutlich reduziert werden.

3.1.2.2 Ausgabe der Probenspannung

Zur Ausgabe der Probenspannung dienen zwei Digital-zu-Analog Konverter (DAC's) und die Karte Memory 1. Der DAC 1 erzeugt die Sperr- und die Füllimpulsspannung während der DLTS Messung. Das Ausgangssignal des zweiten DAC wird um einen Faktor 20 abgeschwächt und zum Ausgangssignal des ersten DAC hinzuaddiert. Die Addierschaltung ist in Abb. 3.5 gezeigt. Die Betriebsspannung wird vom DAC 2 bezogen. Der Spannungsausgabebereich jedes DAC's beträgt $\pm 10,24$ V bei einer Auflösung von 12 Bit bzw. 5mV. Die Abschwächung des Ausgangssignals von DAC 2

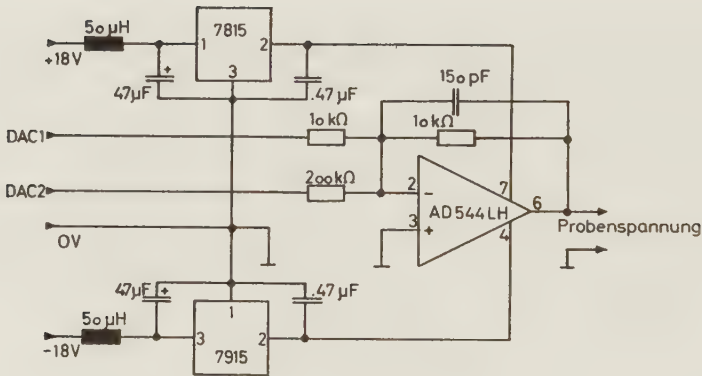


Abb. 3.5: Addierschaltung zur Ausgabe der Probenspannung mit erhöhter Auflösung. Das Ausgangssignal von DAC 2 wird um einen Faktor 20 abgeschwächt und zum Ausgangssignal von DAC 1 addiert. Bei den benutzten integrierten Schaltungen handelt es sich um einen Operationsverstärker (AD544LH) und zwei Festspannungsregler für +15V (7815) bzw. -15V (7915)

erhöht die Auflösung der DAC Kombination auf 250 μ V. Die gesteigerte Auflösung ist für eine digitale Rückkopplung im CC-DLTS Betrieb erforderlich.

Der Computer kann die Spannungsdaten entweder direkt oder über das Memory 1 an die DAC's übertragen. Die Verwendung der Memorykarte erlaubt schnelle Folgen von Ausgangsspannungsänderungen in Zeitabständen bis zu 33 μ s. Die ausschließlich direkte Datenübertragung läßt

nur langsame Änderungen ($\geq 3\text{ms}$) der Ausgangsspannung zu. Sie wird z.B. für die Spannungsrampe bei der Standard-CV-Messung benutzt. Beim DLTS Verfahren werden beide Möglichkeiten kombiniert. Die Ansteuerung von DAC 1 (Ausgabe von Impuls- und Sperrspannung) und DAC 2 (Ausgabe der CC-DLTS Korrekturspannung) erfolgt folgendermaßen:

Ein Impuls aus dem Zeitsteuerungsblock (Zeile 14 in Abb. 3.4) triggert zugleich die "external" Eingänge beider DAC's und veranlaßt -um die Impulsbreite verzögert- die Memory 1 Karte den nachfolgend gespeicherten Spannungswert für die DAC's bereitzustellen. Die DAC's geben auf einen Triggerimpuls entweder Spannungsdaten aus dem Memory oder aus einem internen Speicherregister aus. Die Auswahl zwischen beiden Möglichkeiten erfolgt über den EDS ("external data select") Eingang der DAC's, und zwar durch ein Umschaltsignal, das vom Timer aus der Zeitablaufsteuerung geliefert wird. Der Timer-Ausgangsimpuls (OPT, Zeile 15 in Abb. 3.4), der die Dauer des DLTS Füllimpulses festlegt, schaltet den DAC 2 und der invertierte Timer-Ausgangsimpuls den DAC 1, so daß jeweils einer der beiden DAC's Memorydaten und der andere intern gespeicherte Daten ausgibt. Geht z.B. am Beginn des Füllimpulses der Timerausgang auf logisch "High", so gibt DAC 1 den von der Memorykarte bereitgestellten Impulsspannungswert aus und DAC 2 den Wert aus seinem internen Speicherregister (hier: OV). Geht der Timerausgang am Ende des Füllimpulses zurück auf "Low", so legt DAC 1 den Sperrspannungswert aus seinem Speicherregister an, während DAC 2 den Wert aus der Memorykarte erhält. Im Memory steht die Folge (V_p, OV) bei DLTS und entsprechend (V_{p1}, OV, V_{p2}, OV) bei DDLTS. Bei anliegender Sperrspannung übernimmt nur noch der hochauflösende DAC 2 Daten aus der Speicherkarte. Entsprechende Triggerimpulse erfolgen

in der CC-DLTS Einstellung. Auf diese Weise kann der Verlauf der CC-DLTS Korrekturspannung aus dem Memory 1 an die Probe ausgegeben werden. Auf der Memorykarte lassen sich bis zu 4096 Werte abspeichern.

3.1.2.3 Einlesen des Kapazitätssignals

Zum Einlesen des Kapazitätssignals dienen ein Analog-zu-Digital Konverter (ADC) und die Karte Memory 2. Der ADC tastet den Analogausgang der Kapazitätsmeßbrücke ab. Die Triggerimpulse zum Digitalisieren eines Kapazitätswerts während einer DLTS Transiente werden von der Zeitablaufsteuerung erzeugt (Zeile 11 in Abb. 3.4) und auf den "external" Eingang des ADC geleitet. Nach Abschluß des Digitalisierungsprozesses, der ca. 30 μ s dauert, wird ein "end of conversion" (EOC) Signal generiert und an die Memorykarte übertragen ("input data available", IDA-Eingang). Dieses Signal veranlaßt die Speicherung des digitalen Kapazitätswerts im Memory 2. Während der DLTS Messung werden die eingelesenen Daten einer ganzen Transientenserie (=Burst) auf der Memorykarte zwischengespeichert. Durch geeignetes Vorbelegen interner Kartenregister läßt sich erreichen, daß die Memorykarte nach dem Einlesen einer gewünschten Anzahl von Transienten ein "memory full" (MFU) Signal generiert. Dieses Signal wird zum Abbruch eines Bursts benötigt. Wie beim Memory 1 lassen sich maximal 4096 Werte zwischenspeichern. Die gespeicherten Daten können als geschlossener Block durch eine schnelle binäre Datenübertragungsroutine an den Rechner übergeben werden, wobei die zeitraubende Umwandlung auf das ASCII-Format und zurück bei der normalen Datenübertragung auf dem Bus entfällt.

Neben der oben aufgeführten Betriebsart läßt sich der ADC auch unmittelbar vom Rechner ansteuern. Es können einzelne Kapazitätswerte eingelesen und direkt über den GBIB abgerufen werden. Davon wird beispielsweise während des Temperaturscans bei der Messung der Probenkapazität mit anliegender Füllimpulsspannung Gebrauch gemacht. Der ADC hat eine Auflösung von $500\mu\text{V}$ in einem Bereich von $\pm 1,024\text{V}$.

3.1.3 Die Kapazitätsmeßbrücke mit Kompensationskondensator

Zur Messung der Probenkapazität dient eine Boonton 72B Meßbrücke in Verbindung mit einem programmierbaren Kompensationskondensator. Die Kapazitätsmeßbrücke hat einen geeichten Ausgang zur Messung absoluter Kapazitätswerte. Die Kenntnis der absoluten Probenkapazität ist notwendig für CV-Messungen sowie für die Konzentrationsbestimmung beim DLTS Verfahren. Ein weiterer Vorteil der Boonton-Brücke ist die Möglichkeit, die Probenkapazität am Eingang der Brücke zu kompensieren. Gemessen wird die Differenz dC zwischen der Probenkapazität C_s und einer externen Kompensationskapazität C_c . Das Prinzip der Brückenschaltung zur Messung der kompensierten Probenkapazität ist in Abb. 3.6 dargestellt. Die 1 MHz Meßwechselspannung wird mit entgegengesetzter Polarität in den Probenzweig und in den Kompensationszweig eingespeist. Die Restkapazität dC kann in einem optimalen Empfindlichkeitsbereich der Meßbrücke bestimmt werden. Die Kapazitätsmessung mit Kompensation ist besonders vorteilhaft für das DLTS Verfahren. Bei einer Probengrundkapazität von typischerweise 10 bis 100 pF sind Kapazitätstransienten aufzulösen, deren Gesamthub in der Regel nur ein Bruchteil eines Picofarads ist.

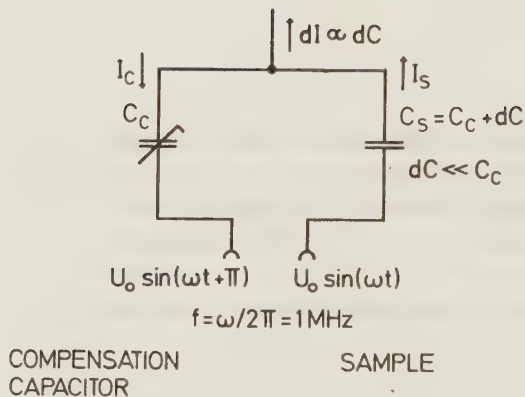


Abb. 3.6: Prinzip der Brückenschaltung zur Kompensation der Probenkapazität C_S durch die einstellbare Kapazität C_C . Die 1 MHz Meßwechselspannung wird mit entgegengesetzter Polarität an beide Brückenweige angelegt. Die Differenzkapazität dC kann in einem optimalen Empfindlichkeitsbereich der Kapazitätsmeßbrücke bestimmt werden.

Da es sich bei der Boonton-Kapazitätsmeßbrücke um ein kommerzielles Gerät handelt, soll hier nur auf die durchgeführten Modifikationen und Erweiterungen eingegangen werden. Um die Ansprechzeit der Brücke zu verkürzen, wurde die Grenzfrequenz der Tiefpassfilter zwischen Mischerausgang und Analogausgang erhöht und eine zu träge Übersteuerungsanzeige außer Betrieb gesetzt. Ferner wurde die rechnergesteuerte Meßbereichswahl integriert. Eine Fernbedienung der Bereichswahl ist bereits vom Hersteller vorgesehen. Über eine rückseitige Steckerleiste läßt sich die Handsteuerung unterdrücken und durch "Low"-Setzen entsprechender Bereichswahlleitungen ein Meßbereich einstellen. Um die Brücke weiterhin als eigenständiges Meßgerät betreiben zu können, wurde noch eine externe

Schaltung angebracht, die ein Umschalten zwischen rechnergesteuertem und manuellem Betrieb erlaubt und über Leuchtdioden den momentanen Meßbereich anzeigt.

Der programmierbare Kompensationskondensator ist ein Eigenbaugerät, da entsprechende kommerzielle Geräte unseres Wissens nach nicht angeboten werden. Die Steuerung der Kompensationskapazität durch den Rechner ist zur Automatisierung des Meßprozesses wünschenswert. Auf Grund der Temperaturabhängigkeit von Ladungsträgerkonzentration und Austrittsarbeit wird mit abnehmender Temperatur die Probenkapazität kleiner. Demzufolge muß die Kompensationskapazität bei festgehaltener Sperrspannung während des Temperaturdurchlaufs nachgestellt werden, um das Meßsignal dC im eingestellten Meßbereich zu halten.

Der programmierbare Kompensationskondensator besteht aus 24 Festkondensatoren, die über 24 Relais parallel geschaltet werden können. Jedes Relais läßt sich über das Hopp280 Interface (GPIB/Binär) direkt vom Computer kontrollieren. Der Kompensationskondensator bildet damit in Verbindung mit dem Interface einen "Digital-zu-Analog-Kapazitäts-Konverter". Der Ausgabebereich des Kompensationskondensators umfaßt 8192 Kapazitätsschritte von 5 bis 517 pF mit einer Auflösung von 1/16 pF. Erreicht wird dieser Ausgabebereich mit einer Reihe von 9 Festkondensatoren, deren Kapazitätswerte zwischen 1/16pF und 16pF binär abgestuft sind sowie einer Reihe von 15 Festkondensatoren zu je 32 pF. Auf eine binäre Abstufung mit größeren Kondensatoren wurde verzichtet, um die Toleranzanforderungen an die Bauteile im vertretbaren Rahmen zu halten. Zur Abschirmung von Streu- und Koppelkapazitäten ist jeder einzelne Kondensator mit seinem Schaltkontakt in einem

Messinggehäuse untergebracht. Die Relaispule sitzt außerhalb des Gehäuses und betätigt den Schaltkontakt über einen Plexiglasstift. Die 8192 Kapazitätsschritte sind bei dieser Anordnung mit hoher Genauigkeit (1% der programmierten Ausgabe) reproduzierbar.

In einer früheren Version wurde an Stelle des beschriebenen Kompensationskondensators ein Drehkondensator verwendet. Er konnte vom Rechner eingestellt werden, indem mittels der Relaiskarte ein Antriebsmotor auf Rechts- oder Linkslauf geschaltet und gleichzeitig das Ausgangssignal der Meßbrücke überwacht wurde. Gegenüber dieser Anordnung hat der programmierbare Kompensationskondensator die folgenden Vorteile: Die Absolutwerte der 8192 Kapazitätsschritte sind bekannt und jederzeit reproduzierbar; die Einstellzeit auf einen beliebigen Kapazitätsschritt beträgt nur wenige Millisekunden.

Der Kompensationsgrad C_c/dC wird durch die Güte G der zu untersuchenden Probe begrenzt; es muß stets $G/(C_c/dC) > 1$ gelten. Erfahrungsgemäß können Proben mit hoher Güte und einer Raumladungskapazität bis ca. 150 pF soweit kompensiert werden, daß im empfindlichsten Bereich der Brücke (1pF) gemessen werden kann. Im 1pF Bereich beträgt das Rauschen am Analogausgang der Brücke typischerweise 10 mV (rms). Das entspricht einer Kapazität von 10 fF. Die Mittelung über 1000 Transienten -in der Praxis ein durchaus realistischer Wert- führt zu einer effektiven Reduzierung des Rauschens um den Faktor $\sqrt{1000}$ auf 0,3 fF. In diesem Fall wird die theoretische Auflösung der Apparatur erreicht. Sie beträgt 0,5 fF und ist durch die Auflösung des Analog-zu-Digital Konverters gegeben.

3.2 Aufbau der Meßprogramme

Das folgende Kapitel soll einen kurzen Überblick über den Aufbau der Meßprogramme und die Organisation des Meßablaufs geben. Ausführliche Ablauf-Block-Diagramme findet man in Ref. / 41/. Weitere Details sind den bei der Apparatur aufliegenden Programmlistings zu entnehmen. Sämtliche Meßprogramme sind als Unterprogramme angelegt und werden von einem gemeinsamen Hauptprogramm aufgerufen. Das Hauptprogramm enthält nur Segmente, die unspezifisch für ein bestimmtes Meßverfahren sind. Dazu gehört die Eingabe von Daten zur Dokumentation und Probenidentifizierung. Daneben findet man noch eine Testroutine zur schnellen Prüfung der Kontakte auf ihre Brauchbarkeit hinsichtlich Rauschen und CV-Verhalten. In dieser Routine wird die Sperrspannung manuell mit einem Drehknopf am Computer variiert und die Probenkapazität sowie der Rauschpegel angezeigt.

3.2.1 CV-Messung

Im Standard-CV-Unterprogramm sind Meß- und Auswerteteil zusammengefaßt. Dadurch erübrigt sich ein Abspeichern der Meßdaten auf Diskette. Im Meßteil wird die Proben-spannung innerhalb wählbarer Grenzen mit einstellbarer Schrittweite variiert und die Probenkapazität eingelesen. Die Spannungsrampe wird von hoher Sperrspannung in Richtung Durchlaßspannung und wieder zurück durchlaufen, um eine eventuelle Hysteresis zu erkennen. Die Geschwindigkeit der Spannungsrampe ist durch die wählbare Anzahl der Mittelungen pro Meßpunkt bestimmt.

Im Auswerteteil werden die folgenden Graphiken ausgegeben:

- Kapazität C als Funktion der Probenspannung V_r
- C^{-2} als Funktion der Probenspannung V_r
- Raumladungszonentiefe x_r (nach Gl. 2.10) als Funktion der Probenspannung V_r .
- Dotierkonzentration N_{CV} (nach Gl. 2.17) als Funktion der Raumladungszonentiefe x_r .

An Hand dieser Graphiken können für die DLTS Messung günstige Werte für die Sperr- und Füllimpulsspannung ausgewählt werden.

Eine zweite CV-Routine ist in das DLTS Meßprogramm integriert. Während des Temperaturdurchlaufs wird in jedem Temperaturintervall die flache Dotierkonzentration am Rand der Raumladungszone bestimmt.

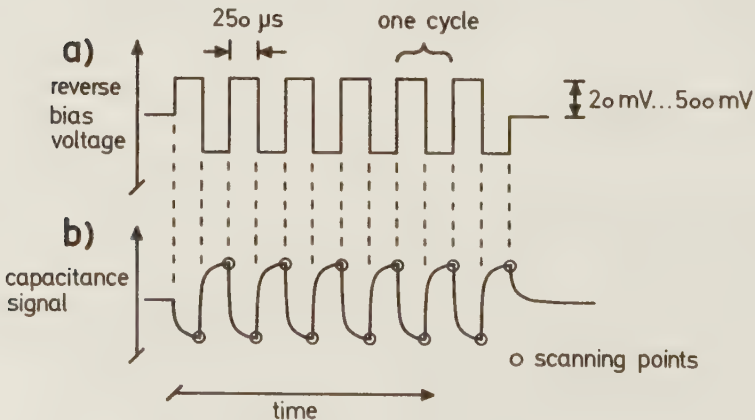


Abb.3.7: Zeitablaufdiagramm der schnellen CV-Routine während des DLTS Temperaturscans. Aus der Ableitung dC/dV_r wird die flache Dotierkonzentration am Rand der Raumladungszone bestimmt.

Ein Zeitablaufdiagramm für diese Routine ist in Abb. 3.7 dargestellt. Die Sperrspannung wird mit einer Frequenz von 2KHz rechteckförmig moduliert. Am Ende jeder Halbperiode wird die Raumladungskapazität gemessen und über eine Folge von 50 bis 250 Perioden gemittelt. Aus dem Quotienten dC/dV_r läßt sich mit Hilfe der Gl. 2.56 die flache Dotierkonzentration $N_D^*(x_r)$ als Funktion der Temperatur bestimmen.

Die zweite CV-Routine unterscheidet sich von der Standard-CV-Messung durch die Anzahl der zum Signal beitragenden Traps. Bei der zweiten Routine sind die Intervalle der Spannungsänderung kleiner als die kürzeste Abtastzeit längs der DLTS Transiente. Die bei der jeweiligen Meßtemperatur zum DLTS Signal beitragenden Traps werden nicht mit umgeladen und liefern keinen Beitrag zu der so bestimmten Dotierkonzentration. Die schnelle CV-Routine während des DLTS Temperaturdurchlaufs mißt also die tatsächliche, in den Auswerteformeln (2.52) oder (2.60) auftretende flache Dotierkonzentration, während mit der langsamen Spannungsrampe der Standard-CV-Messung auch tiefe Traps erfaßt werden.

3.2.2 DLTS Messung

Das DLTS Meßprogramm gliedert sich in 3 Blöcke:

1. Eingabe der frei wählbaren Meßparameter
2. Ablaufsteuerung der Messung und Meßwertaufnahme
3. Endgültiges Abspeichern der Meßdaten auf Diskette

Die 3 Blöcke laufen in der aufgeführten Reihenfolge zeitlich nacheinander ab und werden im weiteren getrennt beschrieben.

3.2.2.1 Eingabe der Meßparameter

Am Beginn der DLTS Messung ist eine Reihe von Meßparametern innerhalb der hardwaremäßigen Grenzen frei wählbar und kann dem speziellen Meßproblem angepaßt werden. Die Eingabeparameter lassen sich zu Zeit-, Spannungs-, und Temperaturdaten zusammenfassen.

Zum Eingabeblock der Zeitdaten gehören:

- Die Dauer des DLTS Füllimpulses. Die kürzest mögliche Impulsdauer beträgt 30 μ s.
- Die Anzahl der Transienten pro Burst.
- Zwei Abtastzeiten, für welche das korrelierte DLTS Signal während der Messung in Echtzeit auf dem Graphikbildschirm des Rechners dargestellt wird.
- Anzahl und Werte sämtlicher Abtastzeiten längs der Transiente.

Die kürzest mögliche Abtastzeit ist durch die Einschwingzeit der Kapazitätsmeßbrücke gegeben und beträgt 0.5 ms. Bei der Eingabe der Abtastzeiten gibt es zwei Möglichkeiten. Im ersten Verfahren können Periodendauer und Periodenanzahl beider Pulse Trains explizit angegeben werden; im zweiten gebräuchlicheren Verfahren wird lediglich die kürzeste Abtastzeit eingegeben und unter den 2^N -fachen dieser Zeit eine längste Abtastzeit ausgewählt. In diesem Fall wird während der DLTS Messung die Kapazität in 2^N -fachen Abständen der kürzesten Abtastzeit sowie an den jeweils dazwischenliegenden Zeitpunkten aufgenommen, also beispielsweise zu den Zeiten 0.5, 1, 2, 4, ...ms sowie 1.5, 3, 6, ... ms.

Bei den Spannungsdaten sind die Anfangswerte für die Sperrspannung und für die Füllimpulsspannung einzugeben. Außerdem ist zwischen zwei möglichen Meßmoden zu wählen. Einmal können Sperr- und Impulsspannung während des Temperaturdurchlaufs konstant gehalten werden. In diesem Fall wird die Kompensationskapazität nachgeregelt. Die zweite Möglichkeit ist ein "slow feedback" für die Sperrspannung. In diesem Fall wird die Sperrspannung während des Temperatur-scans so nachgeführt, daß die Kapazität am Ende der Transiente konstant gehalten wird. Bei diesem Verfahren bleibt die Tiefe der Raumladungszone während des Temperatur-durchlaufs erhalten. Für die Impulsspannung V_p gibt es bei der Messung mit "slow feedback" folgende Modifikationen. Es ist möglich V_p absolut, $V_p - V_r$ oder V_p/V_r konstant zu halten. Die Impulsspannung kann aber auch so nachgeführt werden, daß die Kapazität während des Füllimpulses konstant gehalten wird. Weiterhin lassen sich Regelgrenzen für die Sperr- oder Impulsspannung festlegen.

Bei den Temperaturdaten ist der Filename des benötigten Temperaturmeßprogramms anzugeben. Diese Eingabe ist erforderlich, da sich die Eich Tabellen der verwendeten Temperatursensoren unterscheiden. Ferner kann eine obere oder untere Grenze des Temperaturscans festgelegt werden. Zuletzt ist die Größe des Temperaturintervalls zu bestimmen, in dem über alle Meßdaten gemittelt wird. In der Praxis wird üblicherweise mit 1 K Intervallen gemessen.

3.2.2.2 Ablaufsteuerung und Meßwertaufnahme

Die Ablaufsteuerung und Meßwertaufnahme für eine wählbare Anzahl von Einzeltransienten (Burst) wird völlig selbständig vom Multiprogrammer abgewickelt und ist bereits in Abschn.3.1.2

beschrieben. Durch ein Interrupt Signal auf dem Bus wird der Rechner auf den Abschluß eines Bursts aufmerksam gemacht und die Kapazitätsdaten werden im binären Format vom Multiprogrammer an den Rechner übertragen. Vor Beginn des nächsten Bursts führt der Rechner noch verschiedene Steuer- und Kontrolltätigkeiten durch.

Zunächst wird das Temperatursignal eingelesen, die aktuelle Temperatur berechnet und entschieden, ob das Ende des vorgegebenen Temperaturintervalls erreicht ist. Im "slow feedback" Betrieb werden außerdem die Spannungswerte nachgeregelt. Falls das Ende eines Temperaturintervalls erreicht ist, führt der Rechner noch zusätzlich die folgenden Funktionen aus:

- Messung der Ableitung dC/dV_p zur Bestimmung der flachen Dotierung am Rand der Raumladungszone.
- Messung der Absolutkapazität mit anliegender Füllimpulsspannung zur Bestimmung der ausgepulsten Raumladungstiefe.
- Nachführen des Kompensationskondensators, falls das Kapazitätssignal aus dem Meßbereich driftet.
- Überprüfung des Kapazitätshubs und gegebenenfalls Bereichsumschaltung an der Meßbrücke

Nach Abschluß dieser Steuer- und Kontrollfunktionen wird vom Rechner der nächste Burst gestartet. Während der Multiprogrammer die Ablaufsteuerung der folgenden Transienten übernimmt, hat der Rechner freie Zeit, um die Daten aus dem vorangegangenen Burst zu mitteln und abzulegen. Dieser Paralleleinsatz von Multiprogrammer und Computer ist in Abb. 3.8 veranschaulicht.

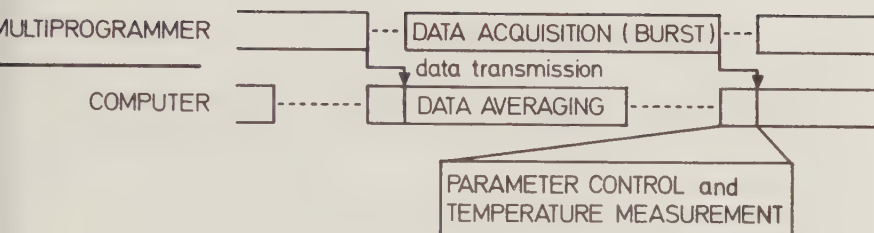


Abb. 3.8: Zeitablaufsteuerung während der DLTS Messung; dargestellt ist die parallele Arbeitsweise von Multiprogrammer und Computer.

Die Meßzeit wird durch die parallele Arbeitsweise optimal zur Rauschreduktion durch Datenmittelung ausgenutzt. Seriell arbeitende digitale DLTS Systeme verlieren gewöhnlich einen Faktor 2 oder mehr an Meßzeit durch die Datenverarbeitung. Durch die parallele Konzeption wird der Zeitaufwand für einen Temperaturscan reduziert und die Meßempfindlichkeit durch eine erhöhte Mittelungsrate gesteigert.

3.2.2.3 Abspeichern der Daten

Die DLTS Messung kann nach jedem Burst, nach jedem Temperaturintervall oder bei einer vorgegebenen Temperaturgrenze abgebrochen werden. Danach erfolgt das endgültige Abspeichern der Daten auf Diskette. Die Daten lassen sich einteilen in solche, die für die gesamte Messung gültig sind und in solche, die für jedes Temperaturintervall gesondert abgespeichert werden müssen.

Zur ersten Gruppe zählen: .

- Daten zur Dokumentation und Probenidentifikation wie Datum, Probenname, Leitungstyp, Nummer und Durchmesser des Kontakts.
- DLTS Zeitdaten wie Füllimpulsdauer, Anzahl und Werte der Abtastzeiten sowie die Anzahl der Transienten pro Burst.
- Daten zur Protokollierung des Meßablaufs wie untere Temperaturgrenze, Größe und Anzahl der gemessenen Temperaturintervalle, Nummer des Startintervalls sowie der größte gemessene Kapazitätshub.

Zur zweiten Gruppe zählen:

- die gemessenen Kapazitätswerte bei den verschiedenen Abtastzeiten, die mittlere Temperatur sowie die Meßzeit und die Anzahl der Bursts im jeweiligen Temperaturintervall, die Ableitung dC/dV_r , die Sperr- und Füllimpulsspannung, die Füllimpulskapazität und der Wert des Kompensationskondensators.

In diesem Datenblock sind alle Größen enthalten, die zur Bestimmung von Energie, Konzentration und Einfangsquerschnitt benötigt werden.

3.3 Aufbau des Auswerteprogramms

Das Auswerteprogramm beinhaltet die graphische Darstellung von Meßgrößen, eine digitale Filterung zur Rauschreduktion und die automatische Auswertung der DLTS Spektren für Zustände mit diskreten Energien oder mit einer kontinuierlichen Energieverteilung. Es benötigt nur die Daten vom DLTS Datenfile. Zusätzliche Messungen sind nicht erforderlich.

3.3.1 Graphische Darstellung der Meßgrößen

Die folgenden Größen können als Funktion der Temperatur auf dem Rechnerbildschirm oder auf dem Plotter graphisch dargestellt werden:

- die flache Dotierkonzentration am Rand der Raumladungszone $N_D^*(x_r)$, berechnet aus der Ableitung dC/dV_r nach Gl. 2.56
- die Lage des Ferminiveaus E_F , berechnet aus $N_D^*(x_r)$ nach Gl. 2.58
- die Sperr- und Füllimpulsspannung
- die absolute Probenkapazität C_r am Ende der abgetasteten Transiente
- die Grenzen x_r und x_p der ausgepulsten Raumladungszone, berechnet aus den absoluten Probenkapazitäten C_r und C_p mit anliegender Sperr- bzw. Füllimpulsspannung
- die Meß- bzw. Integrationszeit pro Temperaturintervall
- das korrelierte DLTS Signal $C(t_2)-C(t_1)$ für beliebige Paare von Abtastzeiten.

Von allen Graphiken lassen sich formatfüllende Temperaturausschnitte darstellen. Bei der Ausgabe des DLTS Signals sind beliebige Ausschnittsvergrößerungen möglich und ebenso die Ausgabe normierter Signalformen, z.B. des auf eine kontinuierliche Energieverteilung normierten Signals ΔC^* aus Abschn. 2.3.5.

3.3.2 Digitale Filterung

Die Meßdaten sind in der Originalform abgespeichert. Zu Beginn des Auswerteprozesses können sie soweit erforderlich einer digitalen Filterung zur Rauschreduktion unterzogen werden. Die Filterroutine wichtet die Umgebung

eines jeden Meßpunkts mit einer $\sin x/x$ -Funktion multipliziert mit einer Gaußfunktion. Verschiedene Filterungs- oder Glättungsgrade sind wählbar. Die Fouriertransformierte der verwendeten Wichtungsfunktion ergibt eine nahezu rechteckige Filtercharakteristik. Die Wichtungsfunktion ist weiterhin symmetrisch zum Nullpunkt. Die symmetrische Wichtung der Nachbarschaft eines Meßpunkts ist wesentlich bei der Filterung des korrelierten DLTS Signals, da zur Auswertung von Energie und Einfangquerschnitt die Temperaturposition der Peakmaxima herangezogen wird. Eine Verschiebung des DLTS Signals auf der Temperaturachse durch eine unsymmetrische Wichtung hätte Auswertefehler zur Folge. Der Effekt der digitalen Filterung wird in Abb. 3.9 demonstriert. Gezeigt ist das stark verrauschte DLTS Spektrum eines schlechten Kontakts vor und nach dem Filterungsprozeß.

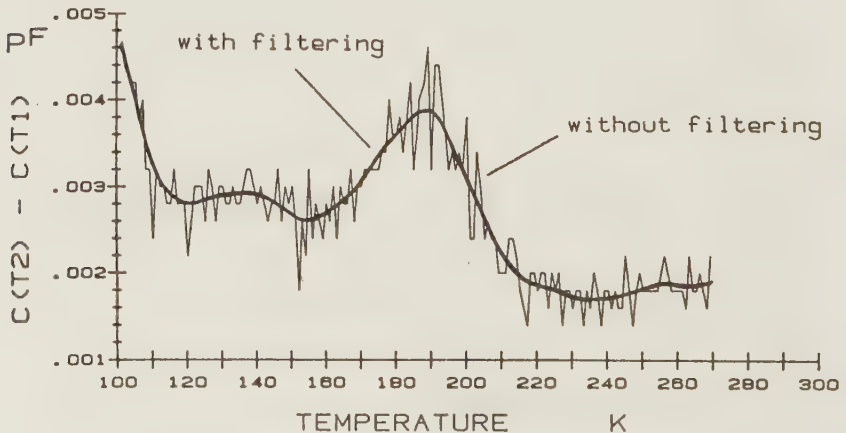


Abb. 3.9: Demonstration der digitalen Filterung am Beispiel eines stark verrauschten DLTS Spektrums; gezeigt ist das DLTS Signal vor und nach dem Filterungsprozeß

3.3.3 Automatische Auswertung der Trapparameter

Im Auswerteteil für die Trapparameter Energie, Konzentration und Einfangquerschnitt wählt der Benutzer zunächst einen Filterungsgrad, grenzt gegebenenfalls den zur Auswertung herangezogenen Bereich auf der Temperaturachse sowie den Bereich der Korrelationszeiten ein und entscheidet zwischen Peak- und Kontinuumsauswertung.

Zunächst wird die Peakauswertung betrachtet. Hier ist die Art der Korrelationsbildung wählbar. Beispielsweise kann auf alle Zweierkorrelationen ($t_2=2t_1$) oder auf alle möglichen Korrelationspaare zurückgegriffen werden. Der Computer berechnet jeweils das korrelierte DLTS Signal, unterzieht es der vorgegebenen digitalen Filterung und legt die Temperaturposition und Höhe der Peakmaxima fest. Zur Maximasuche werden die Kurven differenziert und die Nullstellen bestimmt. Der Benutzer hat nun die Möglichkeit, die gefundenen Werte auf dem Graphikbildschirm zu kontrollieren und gegebenenfalls zu korrigieren. Anschließend erzeugt der Computer aus den vorliegenden Zeit- und Temperaturdaten einen Arrheniusplot und berechnet Energie und Einfangquerschnitt für jedes gefundene Niveau durch einen "least mean square" Fit. Die Trapkonzentration wird aus der Peakhöhe und den experimentellen Daten der Raumladungszone nach Gl. 2.60 bestimmt.

Bei der Kontinuumsauswertung werden nur die Zweierkorrelationen verwendet, um mit einer einheitlichen Form der Spektralfunktion zu arbeiten. Zunächst wird eine der experimentellen Kurven vorgegeben und an Hand dieses Spektrums ein Ausgangssatz von normierten Signalamplituden festgelegt. Danach

wird für jedes Korrelationszeitpaar das DLTS Signal berechnet und mit $kT \ln(t_2/t_1)$ normiert. Der Computer glättet die Spektren entsprechend dem gewählten Filterungsgrad und bestimmt für jedes Spektrum die Temperaturposition der eingangs festgelegten normierten Signalamplituden. Für jede Signalamplitude werden Energie und Einfangquerschnitt analog zur Peakauswertung mit Hilfe eines Arrheniusplots berechnet. Damit ist der Verlauf des normierten DLTS Signals und des Einfangquerschnitts als Funktion der Trapenergie bekannt. Die Volumenzustandsdichte $D_{BT}(E)$ wird aus der Amplitude des normierten Signals und den experimentellen Größen der Raumladungszone nach Gl. 2.52 bestimmt. Am Ende dieses Programmteils steht die graphische Ausgabe der Zustandsdichte und des Einfangquerschnitts als Funktion der Trapenergie.

4. Experimentelle Details

4.1 Materialdaten

Ausgewählte Czochralski (Cz)-gezogene Siliziumwafer wurden von der Firma Wacker-Chemitronic zur Verfügung gestellt. Die Wafer wurden vom Hersteller nach der Züchtung keiner weiteren Temperaturbehandlung ausgesetzt. Die Dotierung besteht aus Phosphor und thermischen Donatoren wie sie unmittelbar nach der Züchtung vorhanden sind. Für die Untersuchung des "Neuen Sauerstoffdonators" wurden sechs verschiedene Materialgruppen aus versetzungs-freiem, sauerstoffreichem Cz-Silizium verwendet. Sie werden im weiteren durch die Gruppennummern A bis F gekennzeichnet. Die Daten der Ausgangsmaterialien lt. Herstellerangaben (basierend auf Infrarotabsorptions- und Leitfähigkeitsmessungen) sind in den Tabellen 1a (n-Typ) und 1b (p-Typ) zusammengefaßt.

Die Materialien A-C aus Tab. 1a sind Phosphor-dotiert. Die Probengruppen A und B weisen einen nahezu identischen Gehalt an Kohlenstoff und P-Grunddotierung auf. Sie unterscheiden sich im Sauerstoffgehalt. Untersuchungen zur Bildungskinetik des "Neuen Sauerstoffdonators" wurden hauptsächlich mit diesen beiden Materialgruppen durchgeführt. Die Probengruppe C unterscheidet sich von den Gruppen A und B durch einen geringeren Kohlenstoffgehalt. Im Sauerstoffgehalt entspricht sie der Gruppe B. Die Ausgangsmaterialien D-F aus Tab. 1b sind Bor-dotiert. Sie wurden für Untersuchungen an p-Typ Material verwendet.

In Tab. 1c sind die Daten der untersuchten Stickstoff-dotierten Materialien zusammengestellt. Es handelt sich um zonenge-zogenes (Fz) Silizium. Die Wafer sind Phosphor-dotiert und haben einen geringeren Sauerstoffgehalt als das

a

Material- gruppe	Orientier- ung	O_i	Konzentration		P
			C_s	$[cm^{-3}]$	
A	111	1.7×10^{18}	3×10^{16}		1.9×10^{15}
B	100	7×10^{17}	4×10^{16}		1.8×10^{15}
C	100	6.4×10^{17}	$< 5 \times 10^{15}$		8×10^{14}

b

Material- gruppe	Orientier- ung	O_i	Konzentration		B
			C_s	$[cm^{-3}]$	
D	111	1.3×10^{18}	$\leq 5 \times 10^{15}$		7×10^{14}
E	100	1.0×10^{18}	$\leq 5 \times 10^{15}$		2×10^{14}
F	111	9×10^{17}	$\leq 5 \times 10^{15}$		1.1×10^{15}

c

Material- gruppe	Orientier- ung	Konzentration			
		N	O _i	C _s	P
		[cm ⁻³]			
N1	111	1.8x10 ¹⁵	3.3x10 ¹⁵	8x10 ¹⁵	1.3x10 ¹⁴
N2	111	1.2x10 ¹⁵	1.3x10 ¹⁵	1.3x10 ¹⁶	7.5x10 ¹³
N3	111	6x10 ¹⁴	1.7x10 ¹⁵	6x10 ¹⁵	4.0x10 ¹³

Tab. 1a bis c: Daten der Ausgangsmaterialien. Aufgelistet sind Orientierung und Konzentration an Sauerstoff, Kohlenstoff, Phosphor, Bor und Stickstoff für die Czochralski-gezogenen n-Typ (a) und p-Typ (b) Materialien sowie für die zonengezogenen, Stickstoff-dotierten Materialien (c).

Cz-Material. Die absoluten Konzentrationen an Stickstoff und Sauerstoff sind in den Fz-Wafern von vergleichbarer Größenordnung. Da Stickstoff aber eine geringere Löslichkeit als Sauerstoff aufweist, ist das Material stärker mit Stickstoff übersättigt (Löslichkeit am Schmelzpunkt bei 1420°C: $4,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ für Stickstoff und $3,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ für Sauerstoff / 42 /).

4.2 Temperaturbehandlung

Alle Temperschritte erfolgten in einem Quarzrohr in einer Atmosphäre aus strömendem Stickstoff (Reinheit: 99,999%N₂). Die Proben befanden sich während des Temperprozesses auf einer Siliziumunterlage, die mit einem Quarzträger bei abgeschlossenem Probenraum in die Heizzone des Ofens ein- und ausgefahren werden konnte. Die Temperatur des Ofens war über PI-Regler einstellbar. Während der Temperung wurde die Probentemperatur mit einem Pt-Pt/Rh Thermoelement (DIN 43710) kontrolliert. Das Thermoelement wurde innerhalb des Quarzträgers aber außerhalb des stickstoffgespülten Raumes geführt und befand sich unmittelbar unterhalb der Probenunterlage. Die Langzeitstabilität der Temperatureinstellung wurde mit einem Mikrovoltmeter und einem X-t-Schreiber überwacht.

In Tab. 2 sind die bei den sauerstoffreichen Cz-Materialien am häufigsten verwendeten Temperschritte mit einer zugeordneten Prozeßnummer aufgeführt. Durch die Prozeßschritte I bis III wurde der "Neue Sauerstoffdonator" bei der Temperatur 650°C erzeugt. Die Temperzeiten bei 650°C waren 17, 65, 96, 144 oder 192 Stunden. Alle Temperversuche wurden mit zwei Probenreihen durchgeführt. Die erste Probenreihe wurde nach der Temperaturbehandlung ohne weitere Prozeßschritte für die Messung präpariert

Prozeß- kennziffer	Prozeßdaten
-----------------------	-------------

I	650°C Temperung
II	650°C Temperung + Oberflächenabtragung (30µm)
III	Vortemperung (500°C/26h) + 650°C Temperung + Oberflächenabtragung
IV	Prozeßschritt II/65h + 800°C Temperung
V	Prozeßschritt III/65h + 800°C Temperung
VI	Prozeßschritt II/65h* + 1000°C Temperung
VII	Prozeßschritt III/65h* + 1000°C Temperung

* Oberflächenabtragung nur bei n-Typ Materialien

Tab. 2: Prozeßkennziffern und Prozeßdaten der bei den Cz-Materialien standardmäßig verwendeten Prozeßschritte. Die Prozeßschritte sind charakterisiert durch die Prozeßkennziffer und die Dauer der abschließenden Temperung (=Temperung bei der höchsten Temperatur).

(Prozeßbezeichnung I). Die zweite Probenreihe wurde erst nach Abtragung einer Oberflächenschicht von ca. 30µm präpariert (Bezeichnung II). Diese Probenreihe diente dazu, oberflächenabhängige Effekte während der Temperung auszuschließen und eine eventuelle Tiefenverteilung des "Neuen Sauerstoffdonators" festzustellen. Ein Teil der Proben wurde vor der 650°C-Temperung 26h lang bei 500°C vorgetempert, um den Einfluß der thermischen Vorgeschichte auf die Donatorbildung zu untersuchen (Bezeichnung III). Zur Kontrolle auf prozeßinduzierte elektrisch aktive Verunreinigungen wurden Referenzproben mit einer sauerstoffarmen Epitaxieschicht den gleichen Temperschritten unterzogen und vermessen. Im Rahmen der Meßempfindlichkeit konnten keinerlei elektrisch aktive Verunreinigungen in den Referenzproben festgestellt werden.

Durch die Prozeßschritte IV und V wurde der "Neue Sauerstoffdonator" bei der Temperatur 800°C erzeugt. Der 800°C-Temperung ging eine einstufige Vortemperung bei 650°C (Bezeichnung IV) oder eine zweistufige Vortemperung bei 500°C und 650°C (Bezeichnung V) voraus. Mit den Prozeßschritten VI und VII wurde der "Neue Sauerstoffdonator" nach einem kombinierten Donatorbildungs- und Vernichtungsprozeß untersucht. Die Prozeßschritte enthalten die Donatorbildung bei 650°C und schließen mit einer 1000°C-Temperung ab. Temperaturbehandlungen mit $T > 900^{\circ}\text{C}$ führen zu einer Reduktion der Donatorkonzentration / 19/. Im Falle der Bor-dotierten Materialien aus Tab. 1b waren die Proben nach der Donatorbildung bei 650°C n-leitend und wurden durch die Hochtemperaturbehandlung wieder auf p-Leitung zurückgeführt. Bei den p-Typ Proben fand im Gegensatz zu den n-Typ Proben keine tiefe Oberflächenabtragung statt. Um die Anzahl der Prozeßnummern in

Grenzen zu halten, werden aber für beide Probengruppen dieselben Prozeßbezeichnungen VI und VII verwendet.

Proben, die nach einem der Standardprozesse aus Tab. 2 behandelt wurden, sind im Text gekennzeichnet durch

- (i) die Materialgruppe A bis F aus Tab. 1
- (ii) die Prozeßbezeichnung I bis VII aus Tab. 2
- (iii) die Dauer der letzten Temperaturbehandlung
 - die abschließende Temperung fand stets bei der höchsten Temperatur statt.

Darüber hinaus untersuchte Proben, die nicht nach einem der Standardprozesse behandelt wurden, sind in zusammenfassender Form unten aufgeführt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf eine spezielle Prozeßkennziffer verzichtet und die jeweilige Temperaturbehandlung im Text an Ort und Stelle angegeben. Im einzelnen wird noch Bezug genommen auf:

- Proben der Materialgruppe A-C aus Tab. 1a (Cz-Si, n-Typ), die thermische Donatoren enthalten
 - (i) ohne weitere Temperaturbehandlung ("as grown"-Zustand),
 - (ii) nach einer 30h Temperung bei 470°C ,
 - (iii) nach einer 26h Temperung bei 500°C .Bei diesen Proben fand nur im Fall der Materialgruppe C eine Oberflächenabtragung von 30µm statt.
- Proben der Materialgruppe A-C aus Tab. 1a, die abweichend von den Prozeßschritten IV-VII bei 800°C oder 1000°C getempert wurden
 - (i) ohne Vortemperung ,
 - (ii) nach einer 30h Vortemperung bei 470°C ,Bei diesen Proben wurde jeweils nach dem letzten Tempersschritt eine Oberflächenschicht von ca. 30µm abgetragen.

- Proben der Stickstoff-dotierten Materialgruppe N1-N3 aus Tab. 1c (Fc-Si, n-Typ)
 - (i) ohne weitere Temperaturbehandlung ,
 - (ii) nach einer 30h Temperung bei 800°C ,
 - (iii) nach einer 60h Temperung bei 800°C .Bei diesen Proben wurde vor der Messung eine Oberflächenschicht von ca. der halben Waferdicke abgetragen.
- Cz-Si Proben nach verschiedenen Temperschritten im Bereich von 650-1050°C, die von anderen Arbeitsgruppen zur Verfügung gestellt und ohne weitere Temperaturbehandlung vermessen wurden.

4.3 Probenpräparation

Vor den einzelnen Prozeßschritten wurden die Proben einer chemischen Reinigungsprozedur unterzogen, um Oberflächenverunreinigungen und den natürlichen Oxidfilm zu entfernen. Die Proben durchliefen bei der Reinigung die folgenden Bäder: (1) Aceton, (2) Wasser, (3) Flußsäure (50%), (4) Wasser. Die Wasserbäder bestanden aus entionisiertem, gefiltertem Wasser (ca. 10 MΩ).

Vor der Präparation der Schottkykontakte wurde, sofern nicht bereits eine tiefe Oberflächenabtragung vorausging, der Reinigungsprozeß durch ein leichtes Aboxidieren der Oberfläche ergänzt. Dazu durchliefen die Proben die folgenden Säurebäder mit jeweils nachfolgendem Wasserbad: (1) HF, (2) erhitzte Mischung aus 1Tl H_2O_2 (30%), 1Tl NH_3 (25%), 2Tl H_2O , (3) HF, (4) erhitzte H_2SO_4 , (5) HF. Die Verweildauer in den einzelnen Säurebädern betrug etwa 10 Minuten.

Die Abtragung größerer Oberflächenschichten erfolgte in der Regel auf chemischem Weg. Anfangs wurde CP 6 Ätze verwendet ($\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}$ im Verhältnis 1:2:1). Eine bessere Oberflächenebenheit und eine größere Kontaktausbeute erbrachte ein später benutztes Verfahren: Die Probe befindet sich in einem HNO_3 -Bad (4Tl., 100%-ig), dem so lange eine Mischung aus 1Tl HF (50%) und 1Tl CH_3COOH (96%) zugegeben wird, bis auf der Probenoberfläche eine erste Blasenbildung erkennbar wird. Der Ätzbvorgang erfolgt unter leichtem Umrühren, um unterschiedliche Abtragungsraten infolge der Blasenbildung zu vermeiden. Vor und nach der chemischen Abtragung wurde jeweils die Probendicke mit einer Schichtdickenmeßuhr bestimmt. Es wurde so lange geätzt, bis beidseitig eine Oberflächenglage von mindestens $30\mu\text{m}$ abgetragen war.

In Einzelfällen wurde einseitig eine Schicht von etwa einer halben Probendicke entfernt, so daß in der Mitte des Probenvolumens gemessen werden konnte. Dies geschah in der Reihenfolge durch mechanisches Abschleifen, mechanisches Polieren mit Diamantpaste der Körnung $0,25\mu$ und einer chemischen Abtragung zur Entfernung des Politurschadens. Dieses Verfahren wurde einheitlich bei allen Stickstoff-dotierten Proben angewandt und zu Testzwecken auch bei einigen Proben mit dem 650°C -Sauerstoffdonator. Bei den Sauerstoffproben ergaben die DLTS Messungen keine Unterschiede zwischen den beiden eingesetzten Abtragungsarten, so daß die übliche $30\mu\text{m}$ Abtragung zur Ausschaltung oberflächeninduzierter Effekte als hinreichend angesehen wurde.

Zur Herstellung von Schottkykontakten wurden die gereinigten Proben auf eine Lochmaske aufgeklebt und auf der Vorderseite bedampft. Bei n-Typ Material wurde Gold und bei p-Typ Material Titan als Schottkymetallisierung verwendet. Der übliche Kontaktdurchmesser war 1,0 mm. Die ohm'schen Rückseitenkontakte wurden durch ganzflächiges Aufstreichen einer GaAl-Legierung bei ca. 35°C hergestellt.

4.4 Wasserstoffbehandlung

Verschiedene Proben mit "Thermischen Donatoren" oder "Neuen Sauerstoffdonatoren" wurden nach dem vorläufigen Abschluß der DLTS Messungen gereinigt, einer Wasserstoffbehandlung unterzogen und erneut vermessen. Die Wasserstoffdiffusion wurde von N.M.Johnson, Xerox Corporation, Palo Alto durchgeführt. Die wesentlichen Gesichtspunkte des apparativen Systems sind in Ref. /43/ erläutert. Die Proben wurden bei 300°C für eine Dauer von 30 min einer Atmosphäre aus monoatomarem Wasserstoff ausgesetzt. Der monoatomare Wasserstoff wurde durch eine Gasentladung erzeugt. Der Prozeß ergibt eine Wasserstoffkonzentration von ca. $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ mit einem flach verlaufenden Tiefenprofil in einer Schicht von ca. 3,5 μm Tiefe unterhalb der Siliziumoberfläche; die mit SIMS /43/ gemessene Wasserstoffkonzentration ist in Abb. 4.1 gezeigt /44/.

Die Temperatur für die Wasserstoffdiffusion mußte im Rahmen der Tiefenanforderungen möglichst niedrig gewählt werden, um die Anlagerung von Wasserstoff an die interessierenden Kristalldefekte zu ermöglichen. Monoatomarer Wasserstoff mußte verwendet werden, da molekularer Wasserstoff im relevanten Temperaturbereich nur in eine dünne Oberflächenschicht (Größenordnung 0,1 μm /45/) eindiffundiert. Eine solche Schichtdicke ist für die DLTS Messungen nicht hinreichend, da die Raumladungszone der interessierenden

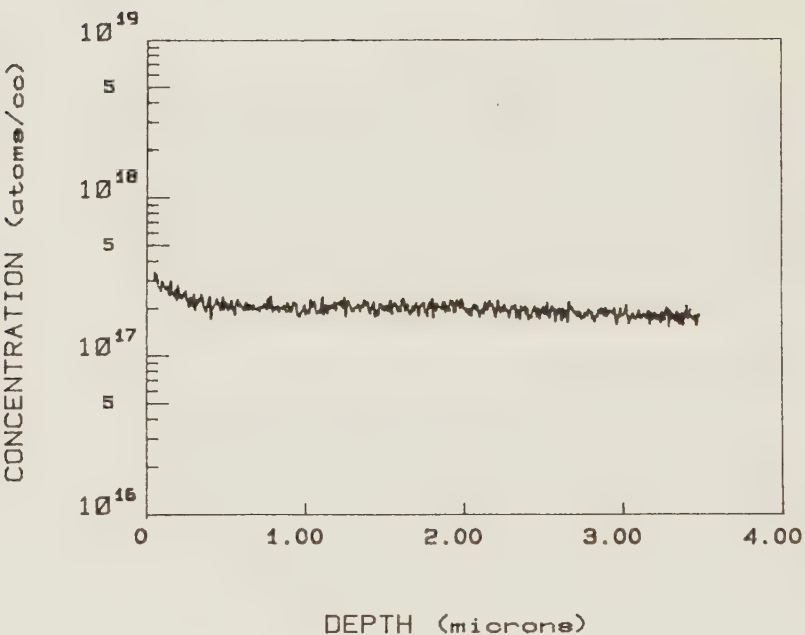


Abb.4.1 Wasserstoffkonzentration als Funktion der Tiefe unter der Siliziumoberfläche. Die Wasserstoffkonzentration wurde mit SIMS gemessen. In Tiefen größer als $3,5\mu\text{m}$ läßt sich kein Wasserstoff mehr nachweisen /44/.

Proben bereits ohne anliegende Sperrspannung eine größere Ausdehnung aufweist.

4.5 Ergänzende Messungen

Bei einzelnen Proben wurden neben den CV- und DLTS-Messungen noch ergänzende Messungen durchgeführt, um die Änderung der freien Ladungsträgerkonzentration und des interstitiellen Sauerstoffgehalts auf Grund der Temperaturbehandlung zu bestimmen. Verwendet wurden die Vier-Sonden-Methode, der Halleffekt und die Infrarotspektroskopie.

Die Vier-Sonden-Methode diente als einfaches und schnelles Verfahren, um die freie Ladungsträgerkonzentration bei Raumtemperatur zu bestimmen. Zur Messung des spezifischen elektrischen Widerstands wird der Probe über zwei äußere Sonden ein Gleichstrom aufgeprägt und die Spannung zwischen den beiden inneren Sonden abgegriffen. Details sind in der DIN-Norm 50431 (1980) spezifiziert. Die Berechnung der Ladungsträgerkonzentration aus dem spezifischen elektrischen Widerstand erfolgte durch die Umrechnungsfunktionen der DIN-Norm 50444 (1982), die mit der Umrechnung nach Ref./46,47/ übereinstimmt. Der Leitungstyp der Bor-dotierten Cz-Materialien wurde mit der Thermo-sonde / 48/ festgestellt. Bei diesen Materialien konnte sich der Leitungstyp während der Temperaturbehandlung durch Donatorbildung oder -vernichtung ändern.

Leitfähigkeit, Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit als Funktion der Temperatur wurden durch Halleffekt- und Leitfähigkeitsmessungen im Bereich von 20K bis 300K bestimmt. Die Hallapparatur ist in Ref. /49/ beschrieben. Die Messung erfolgte nach der Methode von van der Pauw / 50 /. Die Geometrie der untersuchten Proben war quadratisch

mit einer Fläche von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ und viertelkreisförmigen ohm'schen Kontakten (Radius $\leq 0,5 \text{ mm}$) an den Ecken. Zur Herstellung ohm'scher Kontakte wurde durch eine Lochmaske Phosphor implantiert (Dosis: $4,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) und Aluminium aufgedampft. Der Implantationsschaden wurde mit einem Rubin-Impulslaser ausgeheilt (1 J/cm^2 , 40 ns , Homogenisierstab). Mit demselben Laser wurde in einem zweiten Schritt die Aluminiummetallisierung einlegiert.

Die Abnahme des interstitiellen Sauerstoffgehalts während der Temperaturbehandlung diente als Maß für die Konzentration an ausgeschiedenem Sauerstoff. Die interstitielle Sauerstoffkonzentration läßt sich aus der Intensität der $9 \mu\text{m}$ Absorptionsbande im Infrarotspektrum bestimmen / 51 /. Durchgeführt wurden die Infrarotmessungen auf einem kommerziellen IR-Spektrometer, Modell Perkin Elmer 580, mit einem Tieftemperaturkryostat. Es handelt sich um ein geschlossenes Zwei-Strahl-Spektrometer mit Trockenluftspülung. Details sind in Ref. / 52 / beschrieben. Die IR-Messungen wurden bei flüssig-Helium-Temperatur vorgenommen. Der Umrechnungskoeffizient zwischen Absorptionskonstante und interstitieller Sauerstoffkonzentration wurde aus der DIN-Norm 50438 (1978) übernommen und auf Heliumtemperatur übertragen / 53 /. (In den DIN oder ASTM Standards sind nur Messungen bei Raumtemperatur oder flüssig-Luft-Temperatur vorgesehen). Der Vorteil der tieferen Meßtemperatur ist eine scharfe Absorptionsbande, so daß sich geringe Sauerstoffkonzentrationen besser auflösen lassen. Im vorliegenden Fall konnte die Empfindlichkeit der Infrarotmessung nicht durch eine Anpassung der Probendicke an den interstitiellen Sauerstoffgehalt gesteigert werden, da die Sauerstoffkonzentration der elektrisch vermessenen Proben mit vorgegebener maximaler Dicke ($\leq 400 \mu\text{m}$) bestimmt werden sollte.

5. Trapspektren Sauerstoff-induzierter Defekte

Im folgenden Kapitel werden Trapspektren Sauerstoff-induzierter Defekte nach verschiedenen Prozeßschritten vorgestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde schwerpunktmäßig der bei 650°C erzeugte "Neue Sauerstoffdonator (ND)" untersucht. Der Abschnitt 5.2.1 gibt einen repräsentativen Überblick über die Trapspektren des 650°C-Sauerstoffdonators in Abhängigkeit von den Prozeß- und Materialparametern. Die übrigen Abschnitte befassen sich mit Defektstrukturen, die thematisch mit dem 650°C-Sauerstoffdonator verwandt sind. Es werden Trapspektren der Ausgangsmaterialien mit thermischen Donatoren und Trapspektren des bei 800°C erzeugten "Neuen Sauerstoffdonators" gezeigt (Abschn. 5.1 und 5.2.2). Weiterhin wird der 650°C-Sauerstoffdonator nach einer Donatorvernichtungsbehandlung bei 1000°C und nach einer Wasserstoffbehandlung untersucht (Abschn. 5.3 und 5.4). Defektspektren Stickstoff-haltiger Materialien werden auf eine mögliche Analogie zu den Sauerstoff-induzierten Defekten überprüft (Abschn. 5.5).

Die DLTS Messungen wurden mit der in Kap. 3 beschriebenen Apparatur durchgeführt. Alle Spektren wurden in Raumladungszonen von Schottkykontakten aufgenommen und zeigen das DLTS Signal von Volumenzuständen. Einheitlich wurde die Füllimpulsdauer 1ms und das Temperaturintervall 1K für die Meßdatenmittelung verwendet. Der Bereich aufgenommener und für die Auswertung verwendeter Abtastzeiten reichte mindestens von 1 ms bis 32 ms. Bei kontinuierlichen DLTS Spektren wurde während des Temperaturscans die Sperrspannung nachgeregelt, um die Raumladungszonentiefe konstant zu halten. Damit wurde sichergestellt, daß die Form des Kontinuums nicht durch ein Tiefenprofil

der Traps verzerrt wird. DLTS Spektren, die miteinander verglichen werden, sind mit annähernd vergleichbarer Empfindlichkeit aufgenommen.

5.1 Trapspektren der Ausgangsmaterialien (Thermische Donatoren, TD's)

Repräsentative Trapspektren der verwendeten Ausgangsmaterialien im ungetemperten oder vorgetemperten Zustand sind in Abb. 5.1 wiedergegeben. Als Beispiel dienen die Materialgruppen A und C. Die Trapspektren zeigen jeweils das DLTS Signal $[C(t_2) - C(t_1)]$ als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Kurven stellen den Zustand nach der Züchtung ohne weitere Temperaturbehandlung dar. Die gepunkteten Kurven sind die Trapspektren nach den häufig verwendeten Vortemperungsschritten von 26h Dauer bei 500°C bzw. 30h Dauer bei 470°C.

Die Spektren zeigen zwischen 50K und 80K diskrete Niveaus mit Aktivierungsenergien von 0,10eV bis 0,145eV. Die in diesem Abschnitt angegebenen Energiewerte wurden aus einem Arrheniusplot bestimmt und enthalten keine Korrektur bedingt durch die starke Feldabhängigkeit / 11, 12/ beim TD. Die Niveaus zwischen 0,10eV und 0,145eV liegen energetisch im Bereich der Aktivierungsenergie (ohne Feldkorrektur) der thermischen Donatoren /11, 12/. Weitere elektrisch aktive Defekte lassen sich in den Ausgangsmaterialien nicht feststellen. Dieses generelle Ergebnis stimmt mit den Materialdaten (Abschn. 4.1) und der Temperaturbehandlung überein. Die Ausgangsmaterialien enthalten laut Hersteller die bei der Züchtung entstandenen TD's; ebenso erfolgten die Vortemperungen in einem Temperaturbereich, in dem die TD's entstehen.

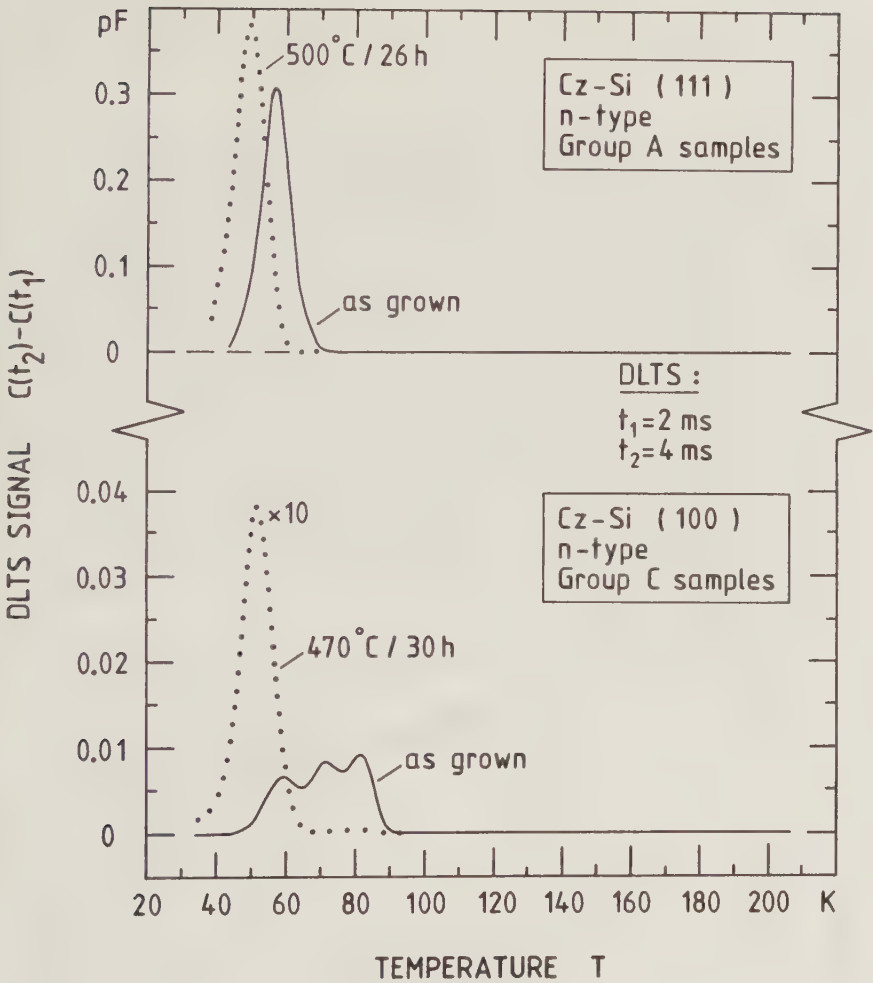


Abb. 5.1 DLTS Signal als Funktion der Temperatur für die Ausgangsmaterialien A und C im ungetemperten oder vorgetemperten Zustand. Die Signalamplitude des vorgetemperten Ausgangsmaterials C ist um einen Faktor 10 verkleinert dargestellt.

Die Materialgruppe A enthält bereits im Ausgangszustand ein Niveau verhältnismäßig hoher Konzentration ($3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) bei $E_C - E_T = 0,13 \text{ eV}$. Nach der Vortemperung erscheint ein Niveau mit kaum veränderter Konzentration bei der flacheren Energie $0,10 \text{ eV}$. Zwischen verschiedenen Wafern ergeben sich bei der Materialgruppe A im Ausgangszustand Unterschiede in den Trapparametern (vergl. $E_C - E_T = 0,10 \text{ eV}$ in Abb. 5.2). Bei der Materialgruppe C ist im Ausgangszustand der Gehalt an TD's gering (ähnliches gilt für Gruppe B). Drei Niveaus mit Aktivierungsenergien von $0,11 \text{ eV}$ bis $0,145 \text{ eV}$ werden beobachtet. Die jeweiligen Konzentrationswerte sind vergleichbar und liegen um $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Durch die Vortemperung entsteht bei einer flacheren Energie ($0,10 \text{ eV}$) ein dominierendes Niveau mit einer Konzentration von $2,3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

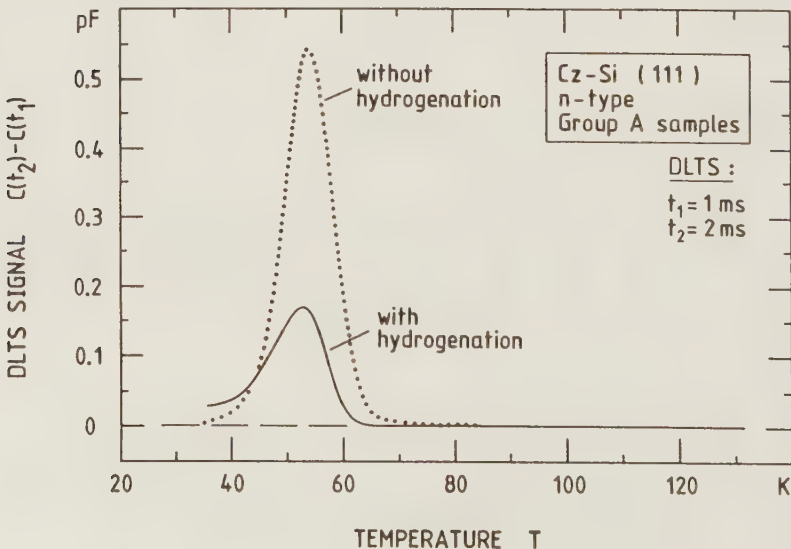


Abb. 5.2 Vergleich der DLTS Spektren des "Thermischen Donators" mit und ohne Wasserstoffbehandlung (300°C , 30min) im Ausgangsmaterial A (ungetemperter Zustand).

Der TD wurde in dieser Arbeit nicht näher untersucht. Lediglich das Verhalten auf eine Wasserstoffbehandlung wurde überprüft. Das Ergebnis ist in Abb. 5.2 dargestellt. Die gepunktete Kurve ist das Spektrum des Ausgangsmaterials für die Wasserstoffdiffusion. Das Ausgangsmaterial gehört zur Gruppe A, stammt aber von einem anderen Wafer als die Proben der Abb. 5.1. Die durchgezogene Kurve zeigt das Spektrum dieses Materials nach einem 30 min dauernden Aufenthalt in monoatomarem Wasserstoff bei 300°C. Die Spektren sind an benachbarten Punkten der Probenoberfläche aufgenommen (Abstand <3mm). Beide Spektren enthalten ein Trapniveau mit einer Aktivierungsenergie von 0,10 eV. Die Trapkonzentration beträgt ohne Wasserstoffbehandlung $3,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und mit Wasserstoffbehandlung $1,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Das ist nur eine Reduktion um einen Faktor 3. Durch die verwendete Wasserstoffbehandlung läßt sich die Konzentration an TD's nicht entscheidend verringern.

5.2 Trapspektren des "Neuen Sauerstoffdonators (ND)"

5.2.1 Der "Neue Sauerstoffdonator" nach 650°C-Temperatur

Die Abbildungen 5.3 bis 5.8 zeigen DLTS Spektren des bei 650°C in n-Typ Material erzeugten "Neuen Sauerstoffdonators" (Abb. 5.9 ist ein DLTS Spektrum in p-Typ Material und Abb. 5.10 ein IR-Spektrum). In allen DLTS Messungen werden kontinuierliche Spektren beobachtet. Die Höhe des Kontinuums ist abhängig vom Sauerstoffgehalt des Ausgangsmaterials, von der Temperzeit bei 650°C, von der thermischen Vorgeschichte, vom Kohlenstoffgehalt sowie vom Abstand des vermessenen Tiefenbereichs von der ursprünglichen Probenoberfläche. Die beobachteten kontinuierlichen Spektren sind ungewöhnlich für DLTS Messungen an Volumenzuständen. Volumenzustände zeigen im DLTS Spektrum normalerweise diskrete Peaks bzw. diskrete Trapenergien.

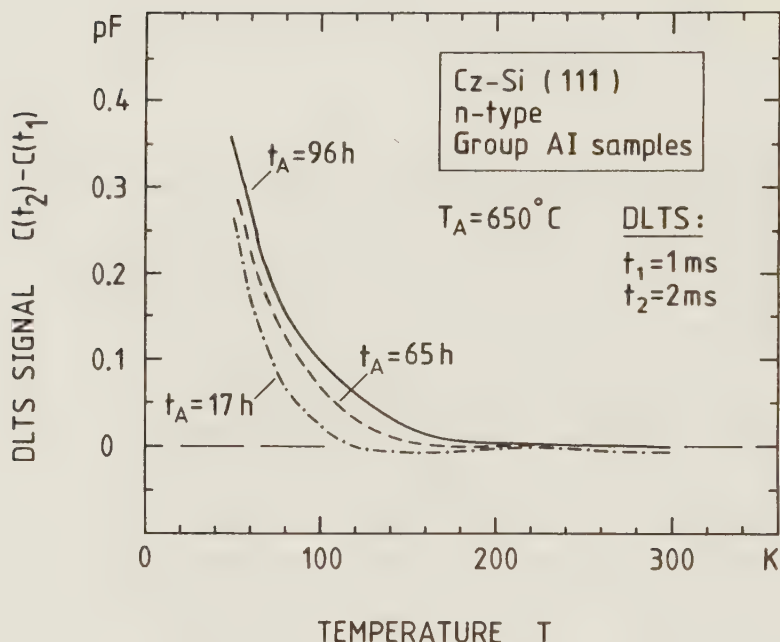


Abb. 5.3 DLTS Spektren des "Neuen Sauerstoffdonators" für drei Proben der Gruppe AI. Parameter ist die Temperzeit bei 650°C .

In Abb. 5.3 sind gemessene Spektren von drei Proben der Gruppe AI dargestellt. Die Proben unterscheiden sich in der Temperzeit t_A bei 650°C ($t_A = 17\text{ h}$, 65 h , 96 h). Das DLTS Signal der drei Proben steigt mit abnehmender Temperatur kontinuierlich an. Der Anstieg des Signals wird bis zu der vom Ausfrieren der Ladungsträger gesetzten Meßgrenze beobachtet. Mit wachsender Temperzeit zeigen die Spektren eine größere Signalamplitude bzw. eine Verschiebung des Kontinuums zu höheren Temperaturen.

Die Spektren in Abb. 5.4 wurden an Proben der Gruppe AII nach Abtragung einer $30\mu\text{m}$ Oberflächenschicht aufgenommen. Die Temperzeiten betragen 96 h und 192 h . Das DLTS Signal ist logarithmisch aufgetragen, um zu demonstrieren, daß die Signal-

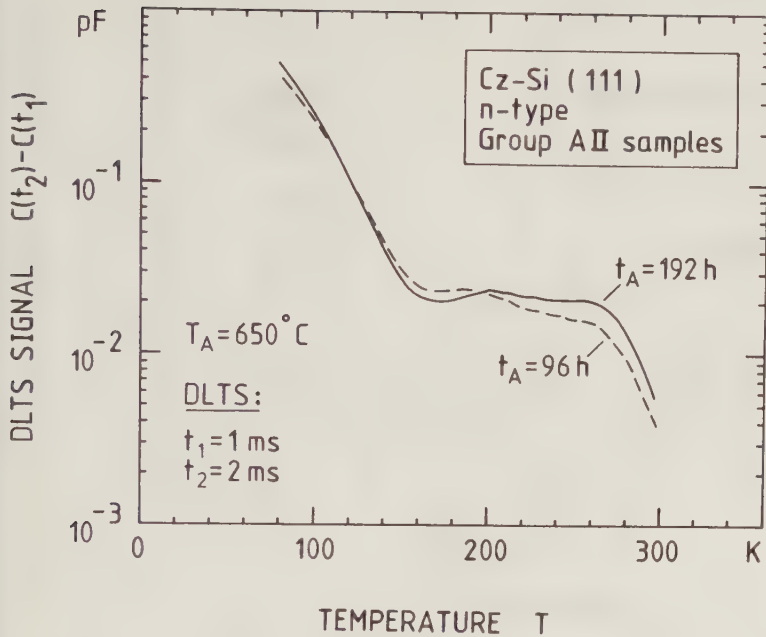


Abb. 5.4 DLTS Spektren des "Neuen Sauerstoffdonators" für zwei Proben der Gruppe AII. Parameter ist die Temperatur bei 650°C .

amplitude im Temperaturbereich von 180-300K einen endlichen, von Null verschiedenen Wert hat. Es werden Zustände bis hin zur Raumtemperatur, d.h. mit Energien bis etwa zur Bandmitte beobachtet. Ein Ansteigen der Signalamplitude mit der Temperatur wie in Abb. 5.3 ($t_A \leq 96 \text{ h}$) läßt sich nach den ausgedehnten Temperaturzeiten der Abb. 5.4 ($t_A \geq 96 \text{ h}$) nicht mehr feststellen.

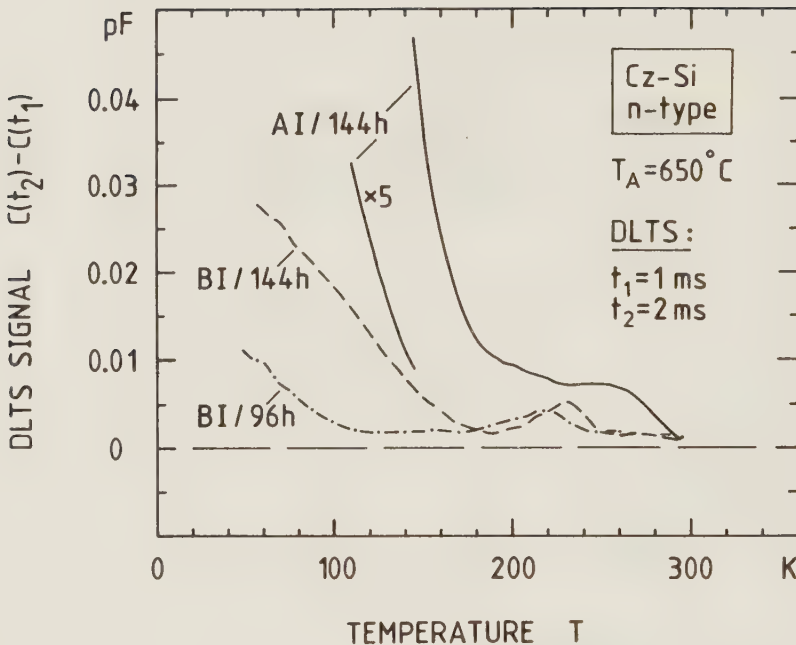


Abb. 5.5 DLTS Spektren des "Neuen Sauerstoffdonators" nach einer 650°C Temperung für zwei BI-Proben und eine AI-Probe.

Die Abb. 5.5 zeigt zwei Spektren der Probengruppe BI und zum Vergleich ein Spektrum der Gruppe AI. Die Materialgruppe B unterscheidet sich von der Gruppe A durch den geringeren Sauerstoffgehalt bei vergleichbarem Kohlenstoffgehalt. Die Proben der Gruppe B zeigen ebenfalls ein kontinuierliches DLTS Spektrum. Das Kontinuum schiebt mit wachsender Temperzeit zu höheren Temperaturen. Die Spektren der Materialgruppen A und B unterscheiden sich in der Signalamplitude. Das DLTS Signal ist bei den Proben der Gruppe B um mehr als eine Größenordnung kleiner als bei den Proben der sauerstoffreicheren Gruppe A. Im Unterschied zur Gruppe A können bei den BI-Proben im DLTS Spektrum keine Zustände nach den kürzeren Temperzeiten bis einschließlich 65h beobachtet werden; das DLTS Signal der Proben BI/17h und BI/65h ist über dem gesamten Temperaturbereich von 40-300K im Bereich der Meßgrenze. Die Bildung des "Neuen Sauerstoffdonators" erfordert bei den BI-Proben eine Inkubationszeit in der Größenordnung von 65 Stunden.

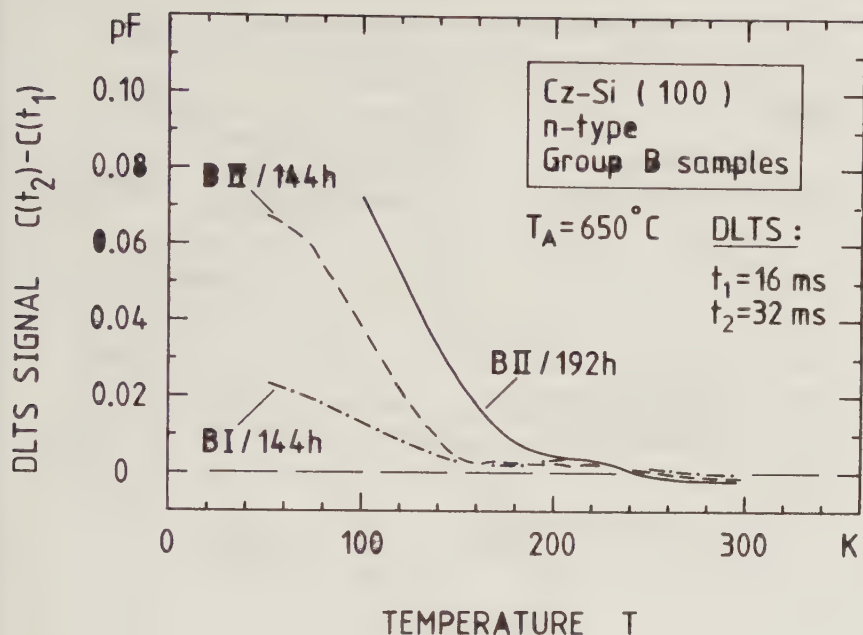


Abb. 5.6 DLTS Spektren des "Neuen Sauerstoffdonators" nach einer 650°C Temperung für eine BI-Probe und zwei BII-Proben.

In Abb. 5.6 werden Spektren der Probengruppe B nach verschiedenen Prozeßschritten miteinander verglichen. Die Proben BI/144h und BII/144h demonstrieren den Effekt einer Oberflächenabtragung von ca. $30\mu\text{m}$; die Oberflächenabtragung bei der Probe BII/144h führt zu einer deutlich vergrößerten Signalamplitude. Im Randbereich ist offenbar durch O-Ausdiffusion die Defektkonzentration verringert. Ein Vergleich der Kurven BII/144h und BII/192h zeigt, daß bei der Probengruppe B bis zur längsten verwendeten Temperzeit von 192 h ein Ansteigen des DLTS Signals mit der Temperzeit beobachtet wird. Diese Abhängigkeit des DLTS Signals von der Temperzeit wurde bei der Probengruppe A nur nach den kürzeren Temperzeiten ($t_A \leq 96\text{h}$) festgestellt (s. Abb. 5.3 und 5.4).

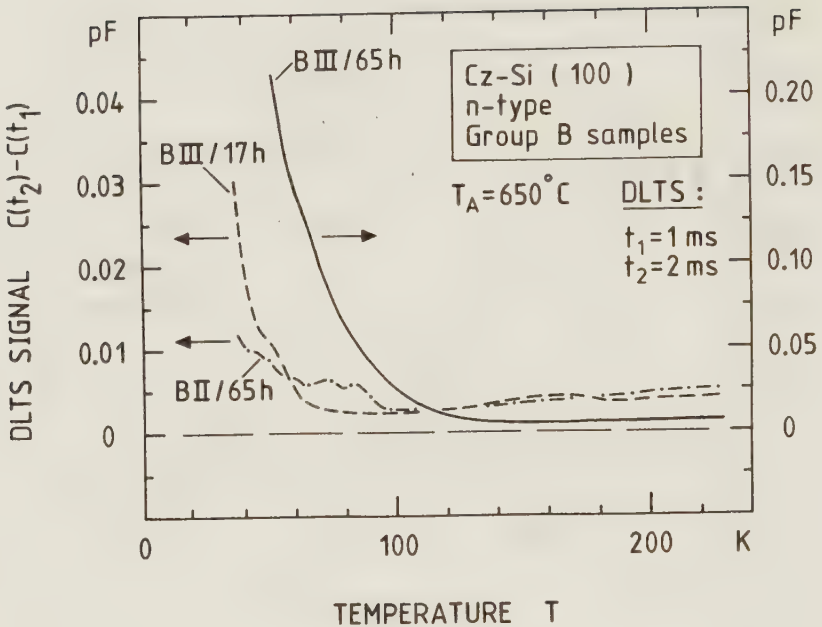


Abb. 5.7. DLTS Spektren des "Neuen Sauerstoffdonators" nach einer 650°C Temperung für eine BII-Probe und zwei bei 500°C (26h) vorgetemperte BIII-Proben. (BII/65h u. BIII/17h: Linke Kapazitätsskala; BIII/65h: Rechte Kapazitätsskala).

In Abb. 5.7 ist der Effekt einer Vortemperung (500°C , 26h) für Proben der Gruppe B mit Oberflächenabtragung dargestellt. Die Signalamplitude der zusätzlich vorge-temperten Probe BIII/65h übertrifft um mehr als eine Größenordnung die Signalamplitude der nur einstufig bei 650°C getemperten Probe BII/65h. Die Vortemperung bewirkt außerdem eine Verkürzung der Inkubationszeit. Die vorgetemperte Probe BIII/17h läßt bereits nach einer 17h-Temperung bei 650°C ein ausgeprägtes Kontinuum erkennen. Durch die Vortemperung wird bei der Materialgruppe B die Inkubationszeit von ca. 65h auf weniger als 17h reduziert.

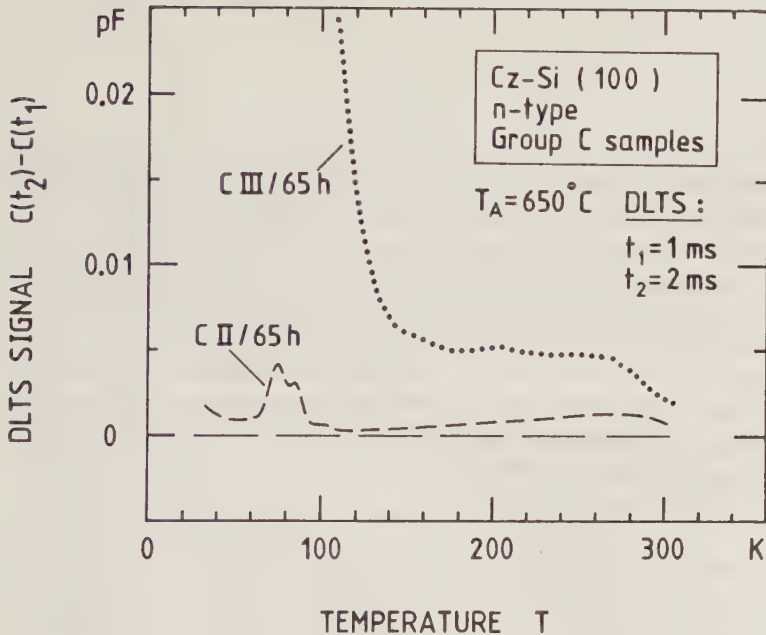


Abb. 5.8 DLTS Spektren des "Neuen Sauerstoffdonators" nach einer 650°C Temperung von 65h Dauer für eine CII-Probe und eine bei 500°C (26h) vorgetemperte CIII-Probe.

Die Spektren der Abb. 5.8 stammen von zwei Proben aus der dritten untersuchten Materialgruppe mit n-Dotierung (Gruppe C). Die beiden C-Proben haben dieselben Prozessschritte durchlaufen wie die beiden B-Proben mit 65h Temperzeit aus der vorangegangenen Abbildung. Die Gruppen B und C haben einen unterschiedlichen Kohlenstoffgehalt bei vergleichbarem Sauerstoffgehalt. Die Spektren CII/65h und CIII/65h zeigen zunächst den bereits von oben bekannten, die Donatorbildung fördernden Effekt der Vortemperung. Ein Vergleich der beiden vorgetemperten Proben CIII/65h und BIII/65h (aus Abb. 5.7) ergibt eine etwas kleinere Signalamplitude beim CIII-Spektrum sonst aber keine wesentlichen Unterschiede. Deutliche Unterschiede treten

zwischen den einstufig getemperten Proben CII/65h und BII/65h auf. Im Fall der Probe CII/65h ist die Donatorbildung weniger entwickelt als im Fall der Probe BII/65h. Ein kontinuierliches Spektrum läßt sich bei der Probe CII/65h nicht erkennen. Die beiden diskreten Niveaus bei 80K waren bereits im Ausgangsmaterial vorhanden (s.Abb. 5.1).

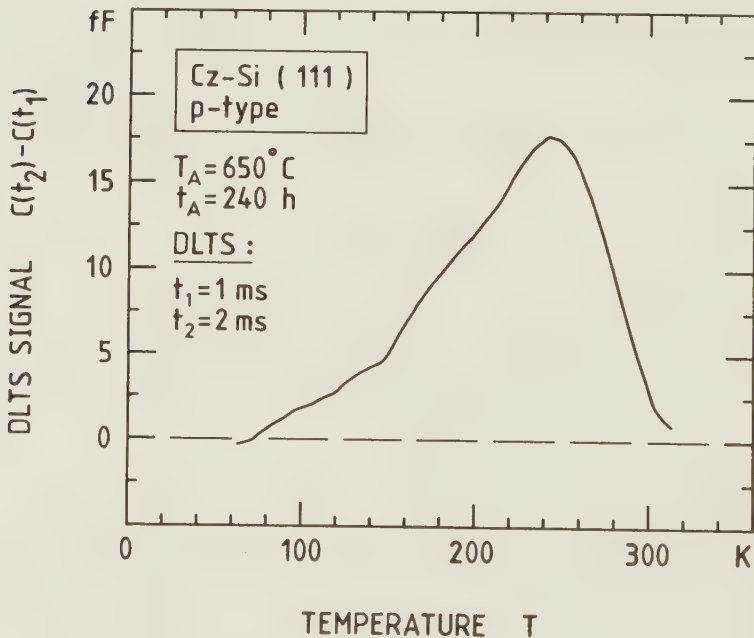


Abb. 5.9 DLTS Signal als Funktion der Temperatur für Cz-gezogenes p-Typ Material nach einer 650°C Temperung von 240h Dauer. Das p-Typ Material ist mit dem "Neuen Sauerstoffdonator" kompensiert.

Die Abbildung 5.9 zeigt ein DLTS Spektrum von Czochralski-gezogenem p-Typ Material, das mit "Neuen Sauerstoffdonatoren" kompensiert ist. Die Probe wurde von H.C.Alt, MPI Stuttgart zur Verfügung gestellt. Sie wurde 240h lang bei 650°C getempert und zeigt keine Umkehrung des Leitungstyps nach dieser ausgedehnten Temperzeit. Durch die Temperung wurde eine Donatorkonzentration von ca. $7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ erzeugt. Dieser Wert stammt aus einer Vier-Sonden-Messung bei Raumtemperatur und ist die Differenz der Löcherkonzentrationen in der kompensierten Probe ($9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) und im Ausgangsmaterial nach dem Ausheilen der thermischen Donatoren ($1,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Im DLTS Spektrum ist ein Maximum des Signals bei ca. 250K erkennbar. Auf der Tieftemperaturseite dieses Maximums wird eine kontinuierliche Abnahme der Signalamplitude bis hin zur Meßgrenze beobachtet.

Infrarotmessungen der Donatorbildung bei 650°C sind Gegenstand der Abb. 5.10. Die IR-Spektren wurden an der Probe AI/144h (DLTS Spektrum s. Abb. 5.5) und an dem ungetemperten Ausgangsmaterial aufgenommen. Die Messungen erfolgten bei Heliumtemperatur. Die Abbildung zeigt die Intensitätsverhältnisse $I(\text{AI}/\text{Oh})/I_0$, $I(\text{AI}/144\text{h})/I_0$ und $I(\text{AI}/144\text{h})/I(\text{AI}/\text{Oh})$ jeweils als Funktion der Wellenzahl (= reziproke Wellenlänge); dabei bezeichnet I_0 die auf die Probe einfallende Intensität, $I(\text{AI}/\text{Oh})$ die vom ungetemperten Ausgangsmaterial durchgelassene und $I(\text{AI}/144\text{h})$ die von der Probe AI/144h durchgelassene Intensität. Die Transmissionskurven $I(\dots)/I_0$ sind direkt gemessen; das Differenzspektrum $I(\text{AI}/144\text{h})/I(\text{AI}/\text{Oh})$ wurde durch Division der Transmissionskurven gebildet.

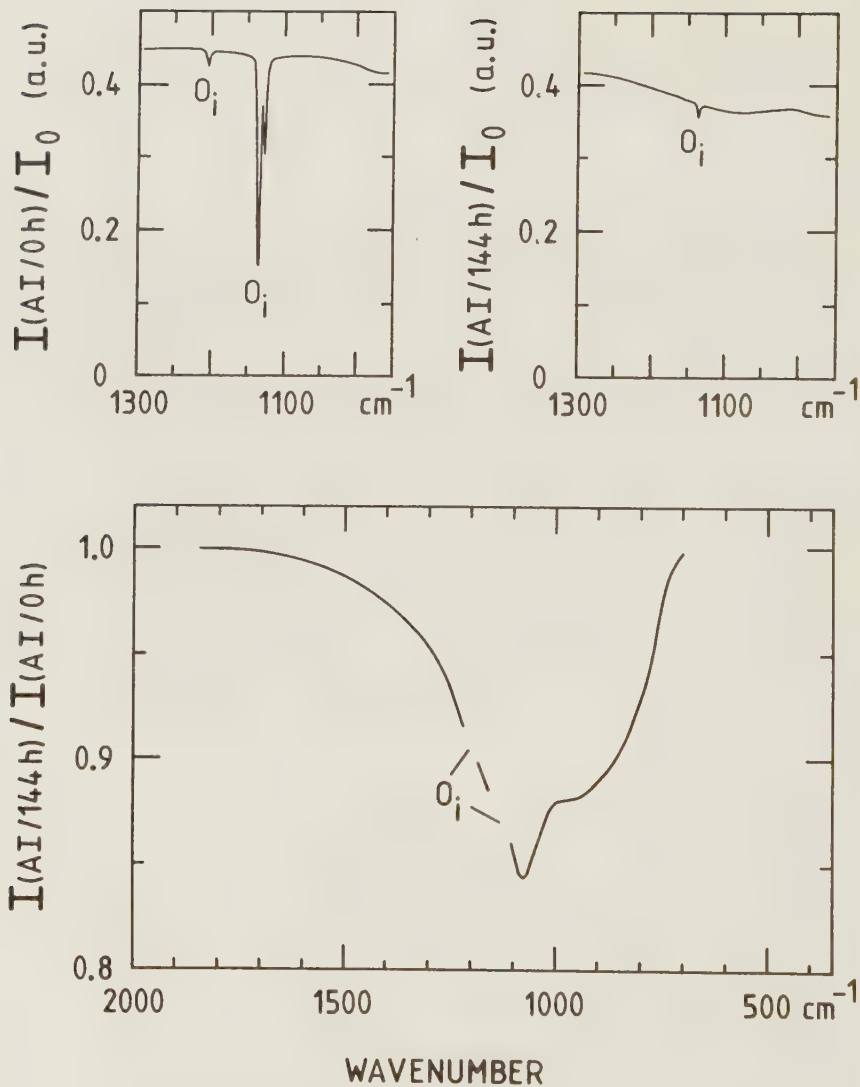


Abb. 5.10 Infrarotspektren des Ausgangsmaterials A vor (AI/0h) und nach (AI/144h) einer 650°C Temperung von 144h Dauer. Aufgetragen sind die Intensitätsverhältnisse $I(\text{AI}/0\text{h})/I_0$, $I(\text{AI}/144\text{h})/I_0$, $I(\text{AI}/144\text{h})/I(\text{AI}/0\text{h})$ als Funktion der Wellenzahl.

I_0 : einfallende Intensität

$I(\text{AI}/0\text{h})$: vom ungetemperten Ausgangsmaterial A durchgelassene Intensität

$I(\text{AI}/144\text{h})$: von der Probe AI/144h durchgelassene Intensität.

In der Transmissionskurve des Ausgangsmaterials $I(\text{Al}/\text{Oh})/I_0$ ist die Absorptionsbande des interstitiellen Sauerstoffs (local mode) zwischen 1120 und 1140 cm^{-1} deutlich zu erkennen. Die kleinere Absorptionsbande bei 1205 cm^{-1} geht ebenfalls auf interstitiellen Sauerstoff zurück /1, 8/. Die Transmissionskurve der getemperten Probe $I(\text{Al}/144\text{h})/I_0$ weist eine deutlich geringere Absorption durch den interstitiellen Sauerstoff auf. Die nach Abschn.4.5 bestimmte Konzentration an interstitiellem Sauerstoff beträgt beim ungetemperten Ausgangsmaterial $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und bei der getemperten Probe $\text{AlI}/144\text{h}$ $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Durch die 650°C Temperung wird der Gehalt an interstitiellem Sauerstoff um einen Faktor 20 reduziert.

Das Differenzspektrum der beiden Proben $I(\text{Al}/144\text{h})/I(\text{Al}/\text{Oh})$ zeigt, daß durch die 650°C Temperung ein sehr breiter Absorptionsband erzeugt wird. Die getemperte Probe weist im Bereich von 700 bis 1500 cm^{-1} eine stärkere Absorption auf - ausgenommen sind die Wellenzahlen, an denen der interstitielle Sauerstoff absorbiert. Bei den Absorptionslinien des interstitiellen Sauerstoffs ist im Spektrum der Kurvenverlauf unterbrochen. Die Struktur des IR-Spektrums läßt erkennen, daß dem breiten Absorptionsband ein zweites schmäleres Absorptionsband überlagert ist. Dieses liegt auf der langwelligen Seite der interstitiellen Sauerstoffabsorptionslinie etwa im Bereich von 1100 bis 1000 cm^{-1} . Ein solches Absorptionsband wird im Zusammenhang mit Sauerstoffausscheidungen beobachtet /1, 8, 54 /.

5.2.2 Der "Neue Sauerstoffdonator (ND)" nach 800°C Temperung

Trapspektren des ND nach einer Temperung bei 800°C sind in Abb. 5.11 und 5.12 dargestellt. Gezeigt werden Proben der Materialgruppe C mit unterschiedlicher thermischer Vorbehandlung und einer abschließenden 800°C Temperung von einheitlich 16h Dauer. Auch nach einer Temperaturbehandlung bei 800°C werden kontinuierliche DLTS Spektren beobachtet.

Die Proben CIV/16h bzw. CV/16h der Abb. 5.11 wurden vor der 800°C Temperung einstufig bei 650°C (CIV) bzw. zweistufig bei 500°C und 650°C (CV) vorgetempert. Die Spektren nach Abschluß der Vortemperung CII/65h bzw.

CIII/65h sind zum Vergleich mit aufgeführt. Sie wurden bereits in Abb. 5.8 beschrieben. Im Fall der Probe CV/16h führt bereits die zweistufige Vortemperung (CIII/65h) zu einem ausgeprägten kontinuierlichem Spektrum. Nach der 800°C Temperung wird ein weiteres Ansteigen des DLTS Signals beobachtet. Die Form des Spektrums ändert sich nicht. Im Unterschied zur Probe CV/16h (zweistufige Vortemperung) werden die beobachteten Trapniveaus bei der Probe CIV/16h (einstufige Vortemperung) erst während der 800°C Temperung gebildet. Nach der einstufigen Vortemperung (CII/65h) läßt sich kein Kontinuum des ND erkennen. Das Spektrum CIV/16h zeigt einen qualitativ anderen Verlauf als die Spektren nach einer 650°C Temperung. Der Anstieg des DLTS Signals mit abnehmender Temperatur ist hier weniger ausgeprägt. Die Signalamplituden bei tiefen und hohen Temperaturen sind vielmehr von vergleichbarer Größenordnung.

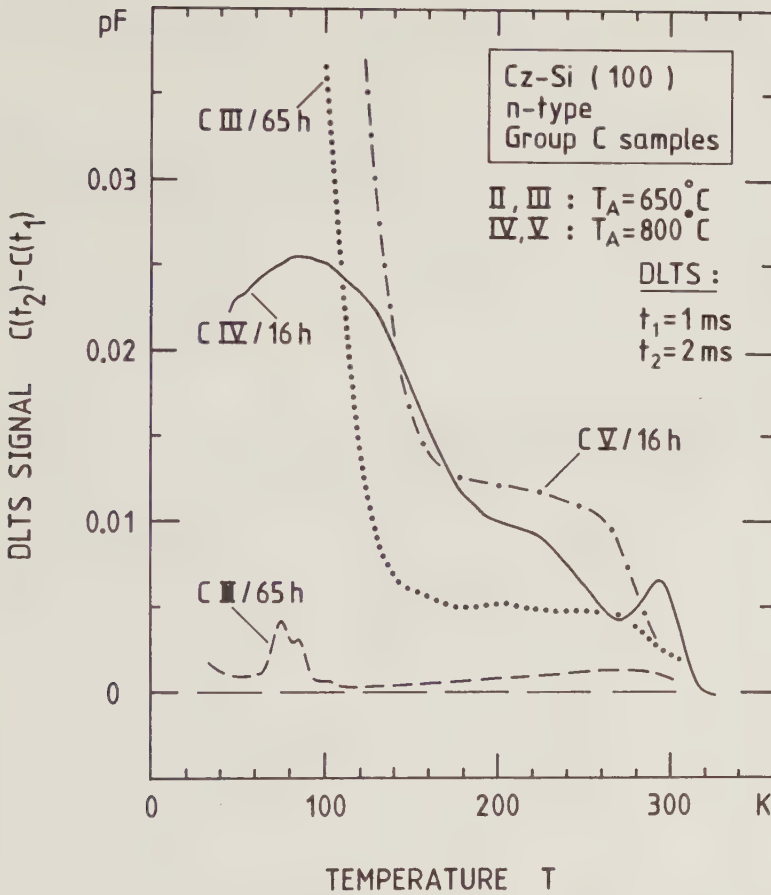


Abb. 5.11 DLTS Spektren des "Neuen Sauerstoffdonators" für vier Proben der Gruppe C. Die Proben CII/65h und CIII/65h sind das Ausgangsmaterial für die 800°C Temperung der Proben CIV/16h ($650^\circ\text{C}/65\text{h} + 800^\circ\text{C}/16\text{h}$) und CV/16h ($500^\circ\text{C}/26\text{h} + 650^\circ\text{C}/65\text{h} + 800^\circ\text{C}/16\text{h}$).

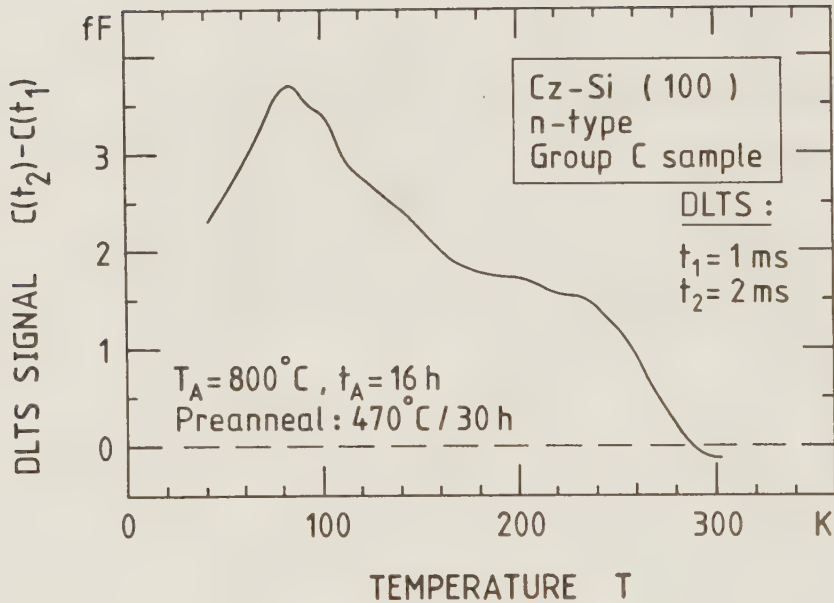


Abb. 5.12 DLTS Spektrum des "Neuen Sauerstoffdonators" nach einer 800°C Temperung von 16h Dauer für eine vorgetemperte (470°C/30 h) Probe der Materialgruppe C.

Die Abb. 5.12 zeigt das DLTS Spektrum einer Probe aus der Materialgruppe C nach einer 30h Vortemperung bei 470°C und anschließender 16h Temperung bei 800°C. (Das Spektrum nach Abschluß der Vortemperung ist in Abb. 5.1 zu sehen). Die Vortemperung enthält keinen Temperaturschritt, der zur Bildung des ND geeignet wäre. Die DLTS Signalamplituden bei hohen und tiefen Temperaturen unterscheiden sich wenig. Das betrachtete Spektrum gleicht in seiner Form dem Spektrum der Probe CIV/16h (Abb. 5.11); diese Probe enthält ebenfalls ausschließlich bei 800°C gebildete Sauerstoffdonatoren. Verglichen mit der Probe

CIV/16h ist das DLTS Signal um ca. eine Größenordnung kleiner. Eine Vortemperatur bei 470°C erweist sich damit als weniger effektiv als eine Vortemperatur bei 650°C. Nach einer einstufigen 16h Temperung bei 800°C (ohne Vortemperatur) konnte bei der Materialgruppe C kein meßbares Kontinuum des ND beobachtet werden.

5.3 Sauerstoff-induzierte Defekte nach einer 1000°C Temperung

Tempereschritte im Temperaturbereich oberhalb 900°C wirken als Vernichtungsprozeß auf den ND und führen mit wachsender Temperzeit zu einem allmählichen Rückgang der Donatorkonzentration. Die drei folgenden Abbildungen zeigen typische DLTS Spektren der untersuchten Cz-Materialien nach einer 1000°C Temperung. Der Effekt einer abschließenden 1000°C Temperung wird für n-Typ Proben mit und ohne einer vorangegangenen Donatorbildung sowie für p-Typ Proben mit vorangegangener Donatorbildung untersucht.

Die Spektren AVI/2h und CVII/2h der Abb. 5.13 stammen von Proben der Materialgruppen A und C nach einer 650°C Temperung zur Bildung und einer anschließenden 1000°C Temperung von 2h Dauer zur Vernichtung des ND. (Das Spektrum der Probe CVII/2h vor der 1000°C Temperung (CIII/65h) ist in Abb. 5.8 gezeigt; das zweite Ausgangsspektrum AII/65h gleicht AI/65h aus Abb. 5.3). Die Spektren nach einer 1000°C Temperung unterscheiden sich von den Spektren nach einer 650°C Temperung. Ein kontinuierliches Ansteigen des DLTS Signals mit abnehmender Temperatur wird nicht mehr beobachtet. Nach dem kombinierten Donatorbildungs- und -vernichtungsprozeß ergeben sich bei den untersuchten n-Typ Proben die folgenden gemeinsamen Merkmale. Das DLTS Signal ist kontinuierlich und hat im gesamten Temperaturbereich einen endlichen, von Null verschiedenen Wert.

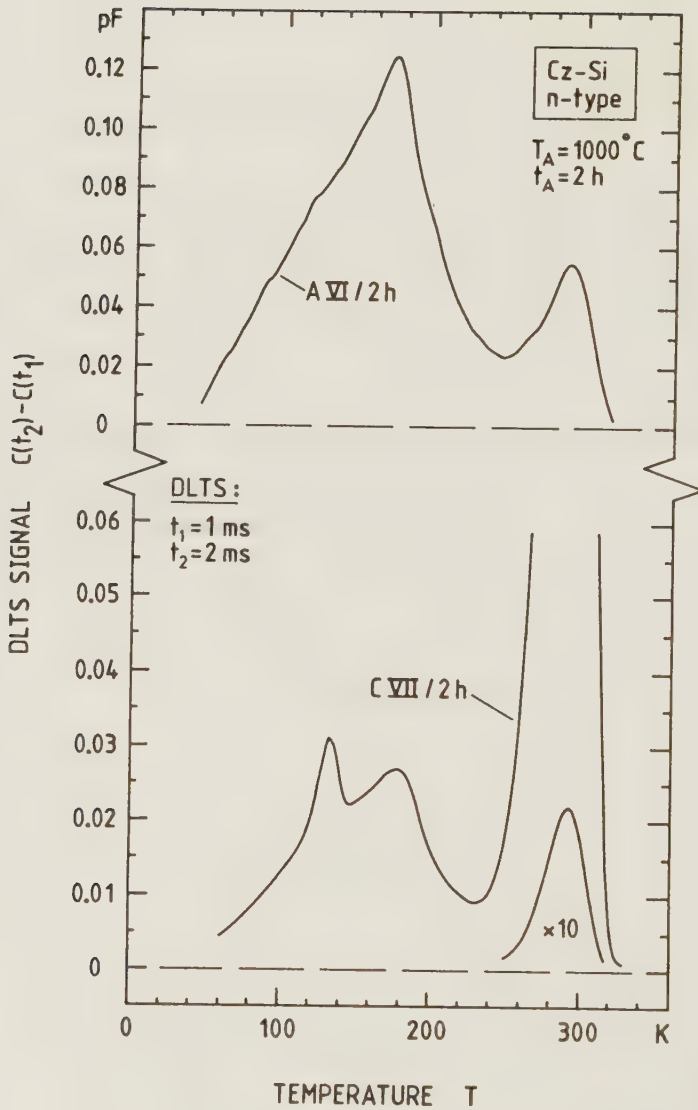


Abb. 5.13 DLTS Signal als Funktion der Temperatur nach einem kombinierten Donatorbildungs- und -vernichtungsprozeß für die Proben A VI / 2h (650°C/65h+1000°C/2h) und C VII / 2h (500°C/25h+650°C/65h+1000°C/2h).

Dem Kontinuum sind Maxima überlagert. Ein scharfer Peak wird bei 300K beobachtet. Im mittleren Temperaturbereich ist eine breite Struktur sichtbar mit einem Maximum um 170K. Im Fall der Probe C VII/2h ist dieser Struktur noch ein Peak bei 130K überlagert. Die Aktivierungsenergie aus einem Arrheniusplot beträgt für das Niveau bei 300K

$$E_C - E_T = 0,55 \text{ eV}$$

und für das Niveau bei 130K

$$E_C - E_T = 0,23 \text{ eV.}$$

Bei den Proben der Abb. 5.14 (Cz-Si, n-Typ) fand vor der Hochtemperaturbehandlung kein Prozeßschritt zur Bildung des ND statt. Das Spektrum in Abb. 5.14a stammt von einer Probe der Materialgruppe C nach einer 30h Vortemperung bei 470°C und einer anschließenden 1000°C Temperung von 2 h Dauer. (Das Spektrum vor der 1000°C Temperung ist in Abb. 5.1 dargestellt). Die Probe aus Abb. 5.14b wurde von H.C.Alt, MPI Stuttgart, zur Verfügung gestellt und nach einer 100µm Oberflächenabtragung ohne weitere Temperaturbehandlung vermessen. Diese Probe wurde 20h lang bei 1050°C getempert und enthält Sauerstoffausscheidungen / 55/. Die beiden Spektren der Abb. 5.14 zeigen ausschließlich diskrete Peaks. Ein kontinuierlicher Untergrund wird nicht beobachtet. Die Niveaus bei 300K, 185K und 130K sind in beiden Spektren zu erkennen. Das Spektrum in Abb. 5.14b enthält noch ein viertes Niveau, das bei keiner anderen Materialgruppe beobachtet werden konnte. Für die drei gemeinsamen Niveaus bei 300K, 185K und 130K liefert der Arrheniusplot die folgenden Trapparameter:

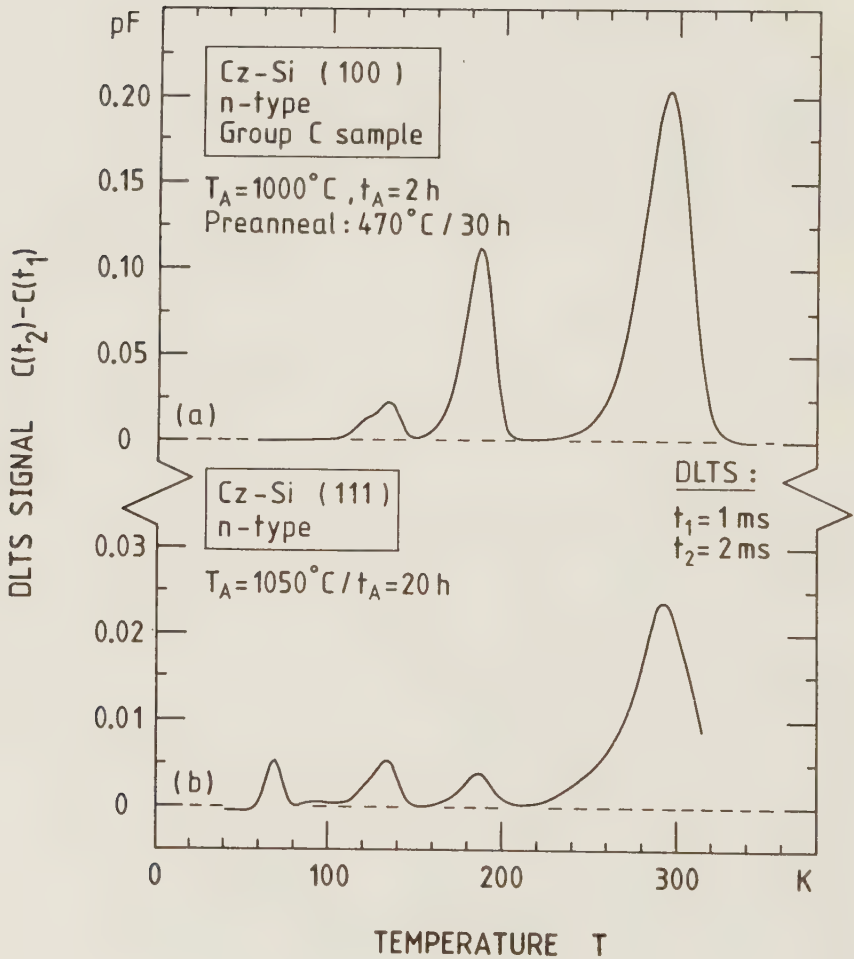


Abb. 5.14 DLTS Signal als Funktion der Temperatur nach einer Temperung bei 1000°C (a) bzw. bei 1050°C (b) ohne vorherige Bildung des "Neuen Sauerstoffdonators".

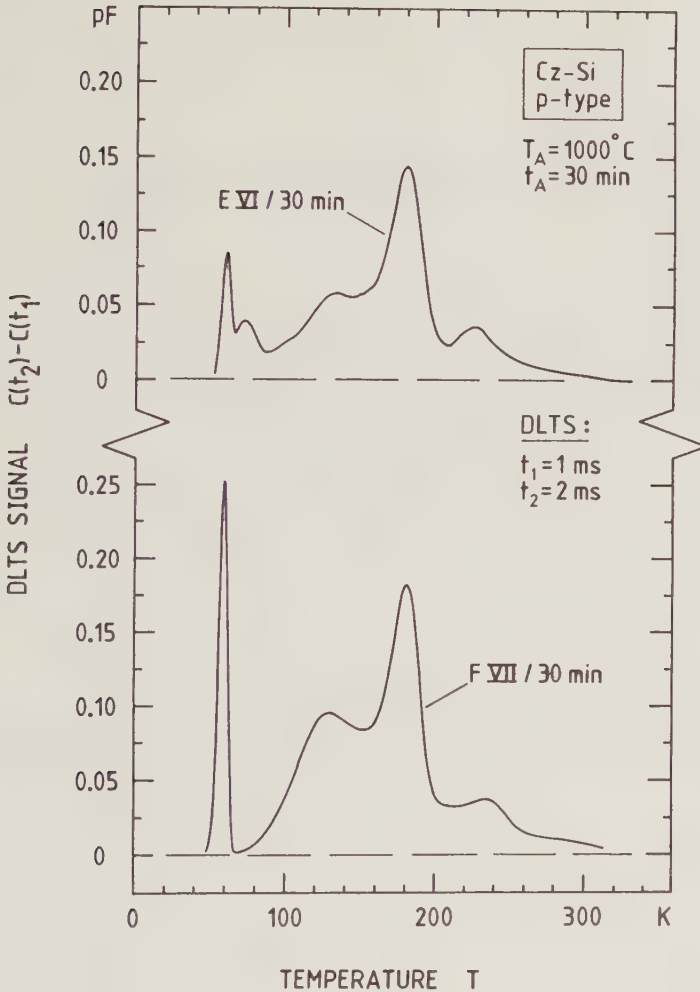


Abb. 5.15 DLTS Signal als Funktion der Temperatur nach einem kombinierten Donatorbildungs- und -vernichtungsprozeß für die Proben EVI/30min (650°C/65h+1000°C/30min) und FVII/30min (500°C/26h+650°C/65h+1000°C/30min). Die Proben sind p-leitend und mit dem "Neuen Sauerstoffdonator" kompensiert.

$E_C - E_T = 0,55 \text{ eV}$	$\sigma_n \approx 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$	(T=300K)
$E_C - E_T = 0,35 \text{ eV}$	$\sigma_n \approx 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$	(T=185K)
$E_C - E_T = 0,23 \text{ eV}$	$\sigma_n \approx 3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$	(T=130K)

Die Abbildung 5.15 zeigt repräsentative Spektren der Bor-dotierten Materialien aus Tab. 1b nach einem kombinierten Donatorbildungs- und -vernichtungsprozeß (EVI/30min u. FVII/30min). Der ND wurde während einer 65h Temperung bei 650°C erzeugt. Die Proben waren nach diesem Temperaturschritt n-leitend. Durch eine 30min Temperung bei 1000°C wurde wieder p-Leitung eingestellt. Im Fall der Probe EVI/30min betrug die Donatorkonzentration nach der 650°C Temperung $2,2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und nach der 1000°C Temperung $1,6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$; die entsprechenden Daten für die Probe FVII lauten $1,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und $5,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Diese Werte ergeben sich aus der Bordotierung in Tab. 1b, der mit der Vier-Sonden-Methode gemessenen Ladungsträgerkonzentration bei Raumtemperatur und dem mit der Thermosonde bestimmten Leitungstyp der Proben. Charakteristisch für die p-Typ Spektren nach der 650°C/1000°C-Temperung ist ein ausgeprägter Peak bei 180K. Für dieses Niveau ergibt ein Arrheniusplot die Trappparameter

$$E_T - E_V = 0,31 \text{ eV} \quad \sigma_p \approx 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$$

Die Spektren EVI/30min und FVII/30min der Abb. 5.15 enthalten noch einen Peak bei 60K. Im Unterschied zum Niveau bei 180K wird dieser Peak nicht generell beobachtet. Er ist beispielsweise bei der Probe FVII/30min (Abb. 5.15) am deutlichsten ausgeprägt, ist jedoch bei der Probe FVI/30min aus derselben Materialgruppe nicht zu beobachten. Bei den untersuchten p-Typ Proben (30 min Temperzeit bei 1000°C) hat das DLTS Signal im gesamten Temperaturbereich einen endlichen von Null verschiedenen Wert.

5.4 Wasserstoffbehandlung des "Neuen Sauerstoffdonators"

Die Abbildung 5.16 zeigt den Effekt einer Wasserstoffbehandlung auf das Trapspektrum des ND. Die Spektren der Proben AII/96h und AII/192h werden jeweils vor und nach einer Wasserstoffbehandlung miteinander verglichen. Die gegenübergestellten Spektren sind an ein und derselben Probe und -abgesehen von den Abweichungen beim Aufdampfen der Kontakte- am selben Ort der Probenoberfläche aufgenommen. Unterschiede zwischen den Spektren resultieren allein aus einem 30min dauernden Diffusionsprozeß mit monoatomarem Wasserstoff bei 300°C. Durch die Wasserstoffbehandlung wird das Kontinuum des ND deutlich reduziert. Zustände tiefer Energie sind völlig verschwunden; zwischen Raumtemperatur und ca. 140K zeigt das DLTS Spektrum der wasserstoffbehandelten Proben kein Trapsignal. Unterhalb 140K steigt das Signal mit abnehmender Temperatur kontinuierlich an. In diesem Tieftemperaturbereich wird durch die Wasserstoffbehandlung eine Reduktion der DLTS Signalamplitude erreicht.

Die beiden Spektren der Abb. 5.17 zeigen die elektrische Feldabhängigkeit des DLTS Restspektrums nach der Wasserstoffbehandlung. Die Spektren stammen von derselben wasserstoffbehandelten Probe AII/96h und sind lediglich bei unterschiedlichen elektrischen Feldstärken in der Raumladungszone vermessen. Zwischen den beiden Messungen ergeben sich deutliche Unterschiede. Die Spektren wurden mit der DDLTS Methode aufgenommen, um in der Raumladungszone Bereiche mit hoher elektrischer Feldstärke für das Meßsignal auszufiltern. Das DDLTS Signal $[C(t_1, V_{p2}) - C(t_1, V_{p1})] - [C(t_2, V_{p2}) - C(t_2, V_{p1})]$ ist als Funktion der Temperatur aufgetragen. Während der Messung wurden die Absolutwerte der Sperr- und Füllimpulsspannung konstant gehalten. Die Füllimpulsspannungen

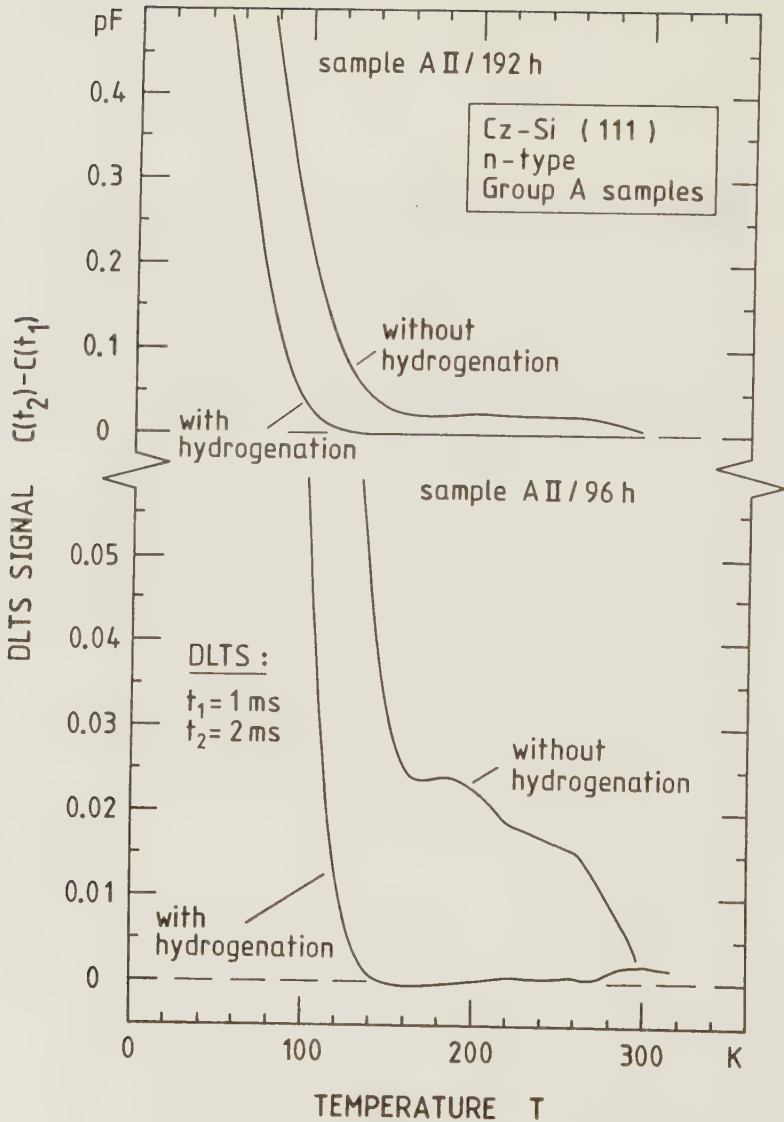


Abb. 5.16 Vergleich der DLTS Spektren des "Neuen Sauerstoffdonators" mit und ohne Wasserstoffbehandlung (300°C, 30min) für die Proben AII/192h und AII/96h. Bei der Probe AII/96h wurde eine höher auflösende Kapazitätsachse gewählt, um den Einfluß der Wasserstoffbehandlung für $T > 140 \text{ K}$ deutlich herauszustellen.

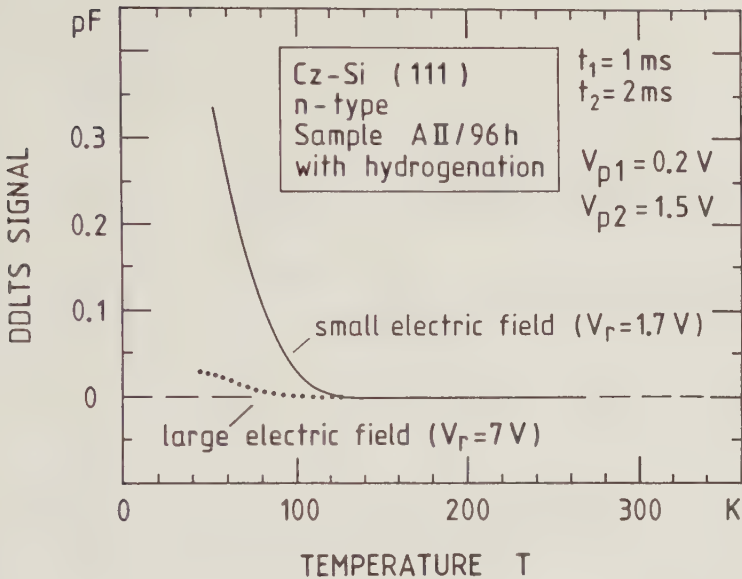


Abb. 5.17 DDLTS Spektren des "Neuen Sauerstoffdonators" nach einer Wasserstoffbehandlung (300°C, 30min) für die Probe AII/96h bei unterschiedlichen elektrischen Feldstärken in der Raumladungszone.

$V_{p1} = 0,2 \text{ V}$ und $V_{p2} = 1,5 \text{ V}$ sind bei beiden Spektren identisch. Bei dieser Wahl der Meßparameter variieren das vermessene Volumen in der Raumladungszone und die elektrische Feldstärke leicht mit der Temperatur. Es ist aber sichergestellt, daß bei einer bestimmten Meßtemperatur dasselbe Volumenelement zum jeweiligen DDLTS Signal beiträgt. Ein mögliches Tiefenprofil der beobachteten Traps nach der Wasserstoffdiffusion hätte keinen Einfluß auf das Amplitudenverhältnis der gezeigten Spektren.

Zum DDLTS Signal tragen nur Niveaus aus dem Feldstärkenbereich zwischen $F(x_{p1})$ und $F(x_{p2})$ bei. Dieser Feldstärkenbereich beträgt bei dem mit kleinerer Feldstärke aufgenommenen Spektrum ($V_r = 1,7 \text{ V}$) nach Gl.(2.3):

bei 100K: $5,6 \times 10^3 - 1,8 \times 10^4$ V/cm
und bei 60K: $3,2 \times 10^3 - 1,1 \times 10^4$ V/cm.

Für das Spektrum mit der höheren Feldstärke ($V_R = 7V$)
lauten die entsprechenden Daten

bei 100K : $4,4 \times 10^4 - 5,8 \times 10^4$ V/cm
und bei 60K : $2,8 \times 10^4 - 3,6 \times 10^4$ V/cm.

Ein Vergleich der beiden Spektren aus Abb. 5.17 zeigt,
daß die Restniveaus nach der Wasserstoffbehandlung eine
starke Feldabhängigkeit aufweisen. Durch die höhere
elektrische Feldstärke wird die Amplitude des DLTS Signals
reduziert.

In Abb. 5.18 werden Hallmessungen an der Probe AII/96h
mit bzw. ohne Wasserstoffbehandlung miteinander verglichen.
Aufgetragen ist die Größe $(e \times R_H)^{-1}$ (e: Elementarladung,
 R_H : Hallkonstante) als Funktion der reziproken Temperatur.
Im Fall der nicht wasserstoffbehandelten Probe gibt
 $(e \times R_H)^{-1}$ die Ladungsträgerkonzentration im Probenvolumen
wieder. Bei der wasserstoffbehandelten Probe liegt,
wie die DLTS Messungen zeigen, elektrisch keine homogene
Dotierverteilung im Volumen, sondern eine ca. $3,5 \mu m$ tiefe
wasserstoffdiffundierte Schicht und das Substrat vor;
in diesem Fall tragen beide Schichten zu $(eR_H)^{-1}$ bei
/56/. Die Konzentration freier Elektronen bei Raumtemperatur
beträgt vor der Wasserstoffbehandlung $3 \times 10^{15} cm^{-3}$. Nach
der Wasserstoffbehandlung werden größere Werte von $(eR_H)^{-1}$
bei Raumtemperatur gemessen. Bei tiefen Temperaturen
frieren in beiden Fällen die Ladungsträger aus.

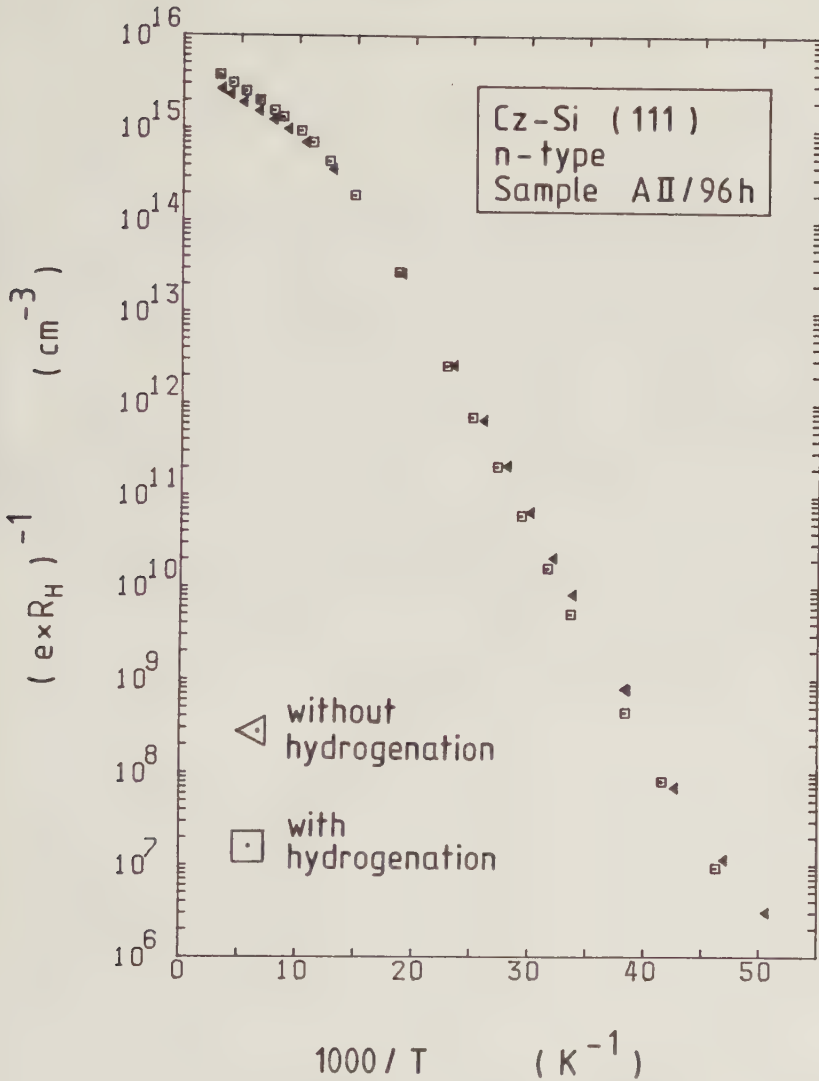


Abb. 5.18: Vergleich von Hallmessungen an der Probe AII/96h mit und ohne Wasserstoffbehandlung. Aufgetragen ist die Größe $(e \times R_H)^{-1}$ (e:Elementarladung, R_H :Hallkonstante) als Funktion der reziproken Temperatur.

5.5 Trapspektren der Stickstoff-dotierten Proben

Im Hinblick auf eine mögliche Analogie zu den sauerstoffhaltigen Cz-Materialien wurden Stickstoff-dotierte Fz-Materialien (N1 bis N3 aus Tab. 1c) untersucht. Das DLTS Spektrum des Ausgangsmaterials N2 ist in Abb. 5.19 dargestellt. Es lassen sich vier diskrete Niveaus bei 100K, 135K, 165K und 225K erkennen. Das Spektrum zeigt eine starke Ähnlichkeit mit einem DLTS Spektrum an N-dotiertem Fz-Material aus der Literatur /57/, das einen Peak geringer Höhe bei 165K und zwei ausgeprägte Peaks bei 135K und 100K (nicht bei 225K) aufweist. Diese Niveaus wurden bei den anderen Ausgangsmaterialien nicht gefunden. Die Haftstellenparameter aus einem Arrheniusplot lauten für die vier beobachteten Niveaus:

$E_C - E_T =$	$N_T =$	$\sigma_n \approx$	
0,155eV	$7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$	$1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$	($T \approx 100\text{K}$)
0,218eV	$7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$	$1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$	($T \approx 135\text{K}$)
0,315eV	$3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$	$1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$	($T \approx 165\text{K}$)
0,430eV	$4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$	$1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$	($T \approx 225\text{K}$)

Die Werte der Trapkonzentration N_T liegen in der Größenordnung von 1% bzw. 0,1% der Stickstoffkonzentration von $1,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

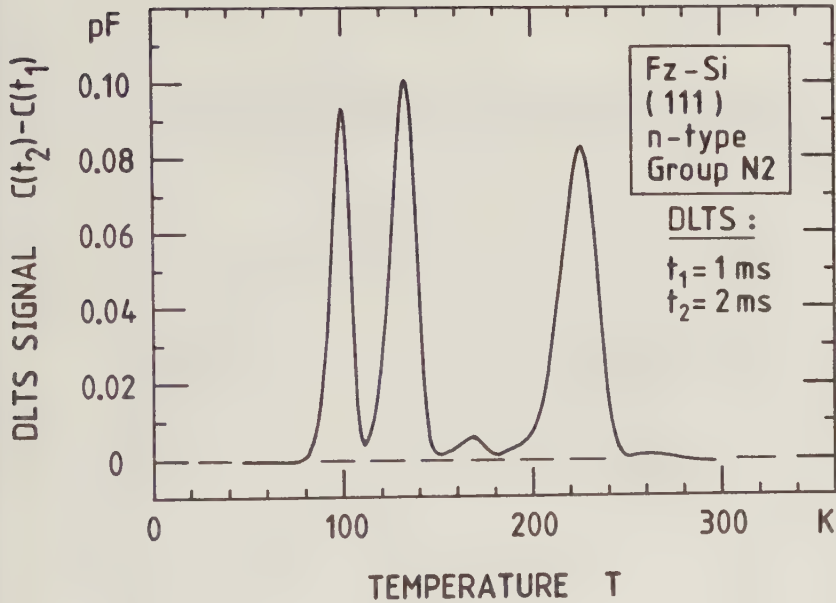


Abb. 5.19 DLTS Signal als Funktion der Temperatur für das ungetemperte Stickstoff-dotierte Ausgangsmaterial N2.

Die Ausgangsmaterialien N1 bis N3 aus Tab. 1c wurden über einen Zeitraum von jeweils 30h und 60h bei 800°C getempert. Die resultierenden DLTS Spektren sind für alle diese Proben praktisch identisch. Ein typisches Beispiel ist in Abb. 5.20 dargestellt. Ungefähr bei Raumtemperatur wird eine breite peakförmige Struktur beobachtet. Weitere generell auftretende Niveaus werden nicht festgestellt. Ein kontinuierliches Spektrum mit zu tiefen Temperaturen ansteigender Signalamplitude, wie es für die Proben mit ND-Traps typisch ist, wurde bei den Stickstoff-dotierten Proben nicht beobachtet.

Die untersuchten stickstoffhaltigen Fz-Materialien zeigen im Trapspektrum keine Analogie zu den sauerstoffhaltigen Cz-Materialien.

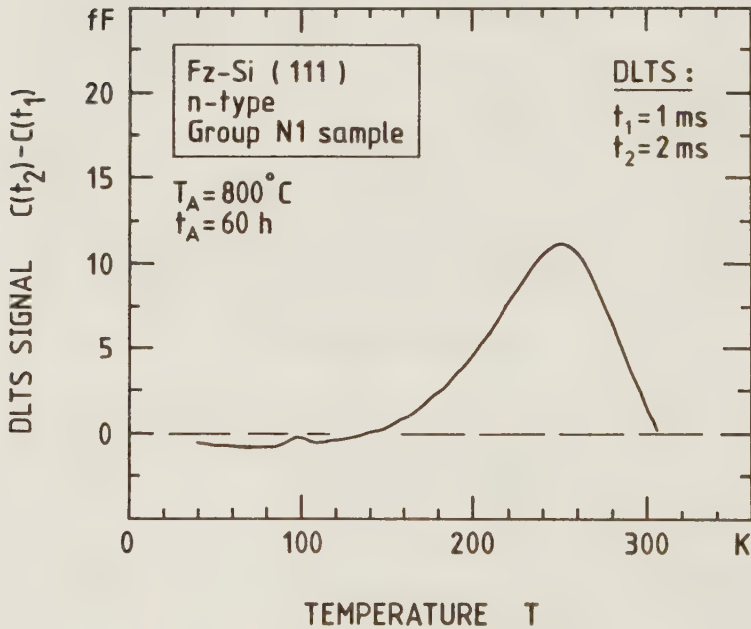


Abb. 5.20 DLTS Signal als Funktion der Temperatur für eine Stickstoff-dotierte N1-Probe nach einer 800°C Temperung von 60h Dauer. Die N-dotierten Materialien N2 und N3 zeigen vergleichbare Spektren.

6. Energieverteilung des "Neuen Sauerstoffdonators"

Die Abbildungen 6.1 bis 6.6 zeigen die Energieverteilung des "Neuen Sauerstoffdonators" für eine repräsentative Auswahl der vermessenen Proben. Aufgetragen ist jeweils die Zustandsdichte pro Volumen- und Energieeinheit D_{BT} als Funktion des energetischen Abstands vom Leitungsband E_c -E. Die Auswertung der Energieverteilung erfolgte -sofern nicht ausdrücklich anders vermerkt- mit der in Abschn. 2.3.5 beschriebenen Auswertemethode für Volumenzustände mit kontinuierlicher Energieverteilung (Gl.2.52 bis 2.59). Da bei dieser Methode für den Arrheniusplot ein eindeutiger Zusammenhang von Signalamplitude und Temperatur benötigt wird, konnte der Tieftemperaturbereich der Spektren in der Regel nur bis ca. 200K in die Auswertung einbezogen werden. Spektren oder Bereiche von Spektren mit einem nahezu waagrechten Verlauf des normierten DLTS Signals über der Temperatur lassen keinen Arrheniusplot zu. In Einzelfällen wird für solche Spektren eine geschätzte Energieverteilung gezeigt (Abb. 6.4 und E_c -E>0.27eV in Abb. 6.5). Hierzu wurde, wie in Abschn.2.3.5 beschrieben, die Energie mit einem angenommenen Wert des elektrischen Einfangquerschnitts berechnet. Der Einfangquerschnitt wurde konstant mit 10^{-15} cm^2 angesetzt. Falls eine Energieverteilung mit konstantem Einfangquerschnitt berechnet wurde, ist dies in der Abbildung oder im Bildtext und im Text vermerkt.

Die Energieverteilung des "Neuen Sauerstoffdonators" ist bei allen untersuchten Proben kontinuierlich. Ein weiteres gemeinsames Merkmal ist die Form der Energieverteilung; die Zustandsdichte D_{BT} steigt monoton zur Leitungsbandkante hin an. Die beobachteten Werte von D_{BT} liegen im Bereich von 10^{13} bis $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$.

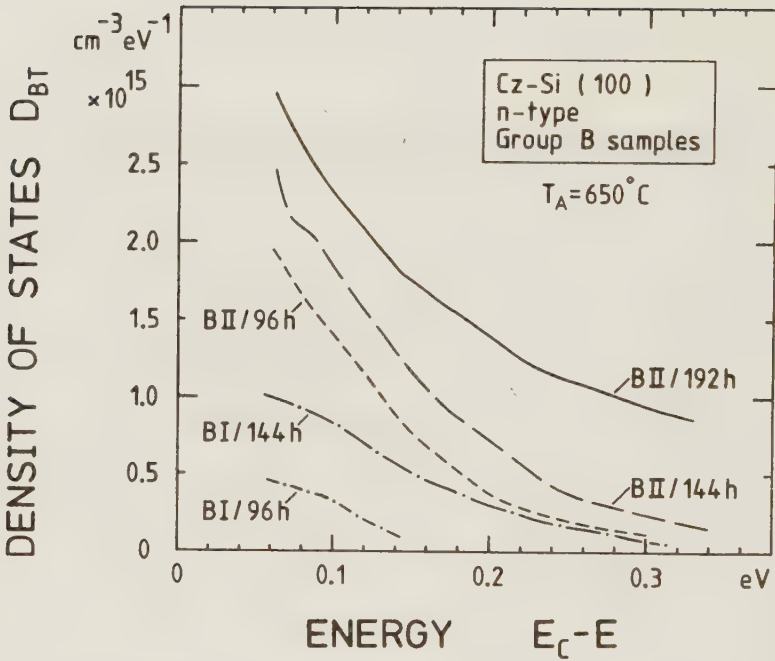


Abb. 6.1 Energieverteilung der ND-Traps für fünf Proben der Gruppe B. Gezeigt sind Proben nach unterschiedlichen Temperzeiten bei 650°C sowohl ohne (BI) als auch mit (BII) Oberflächenabtragung.

Die Abb. 6.1 zeigt für die Probengruppe B den Einfluß der Temperzeit und der Oberflächenabtragung auf die Energieverteilung. Mit wachsender Temperzeit erhöht sich die Zustandsdichte D_{BT} . Eine Auswirkung der Temperzeit auf die Form der Energieverteilung läßt sich nicht feststellen. Tief im Probenvolumen findet man für die Zustandsdichte D_{BT} größere Werte als nahe der ursprünglichen Probenoberfläche; nach einer 30µm Oberflächenabtragung (BII-Proben) wird bei gleicher Temperzeit durchweg eine höhere Zustandsdichte gemessen als ohne Oberflächenabtragung (BI-Proben).

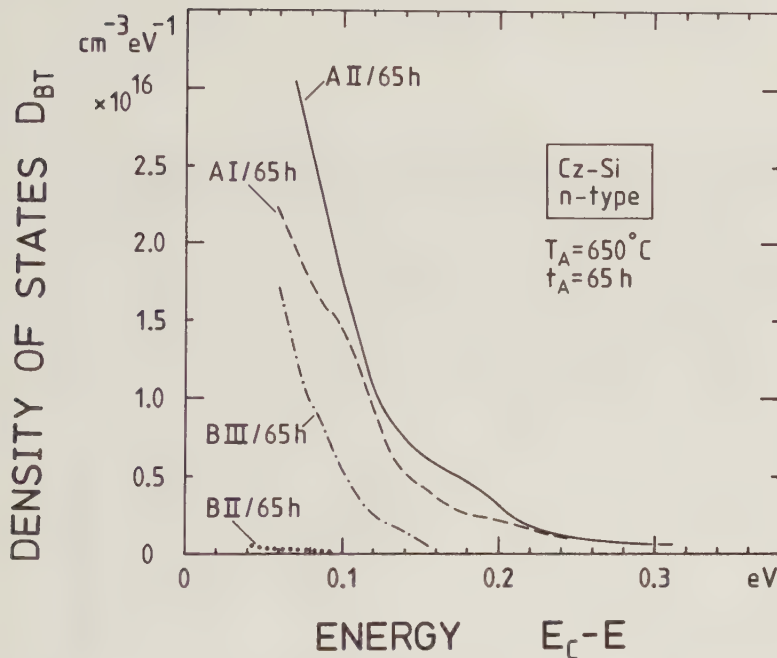


Abb. 6.2 Energieverteilung der ND-Traps für vier verschiedene Proben nach einer einheitlichen 650°C -Temperung von 65h Dauer. Die Proben zeigen den Einfluß des Sauerstoffgehalts (A: $1,7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, B: $7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$), der Vortemperatur bei 500°C (BIII/65h) und der Oberflächenabtragung (bei Gr.II u.III) auf die Energieverteilung.

In Abb. 6.2 ist die Energieverteilung verschiedener Proben nach einer einheitlichen 650°C -Temperung von 65h Dauer dargestellt. Die Proben unterscheiden sich im Sauerstoffgehalt und in den Prozessschritten vor oder nach der 650°C -Temperung. Wie bei der Probengruppe B in Abb. 6.1 werden auch bei der Probengruppe A nach einer Oberflächenabtragung mehr Zustände gemessen (s. AI/65h u. AII/65h). Ein starker Anstieg der Zustandsdichte resultiert aus einem erhöhten Sauerstoffgehalt des Ausgangs-

materials (s.BII/65h u. AII/65h). Ein ebenfalls starker Anstieg der Zustandsdichte wird durch die 26h Vortemperung bei 500°C erreicht (s.BII/65h und BIII/65h). Die Vortemperung beeinflusst auch die Form der Energieverteilung. Verglichen mit den einstufig getemperten BII-Probten aus Abb. 6.1 wird in der vorgetemperten Probe BIII/65h bei flachen Energien ($\leq 0,12$ eV) eine höhere, bei tieferen Energien hingegen eine geringere Zustandsdichte gemessen.

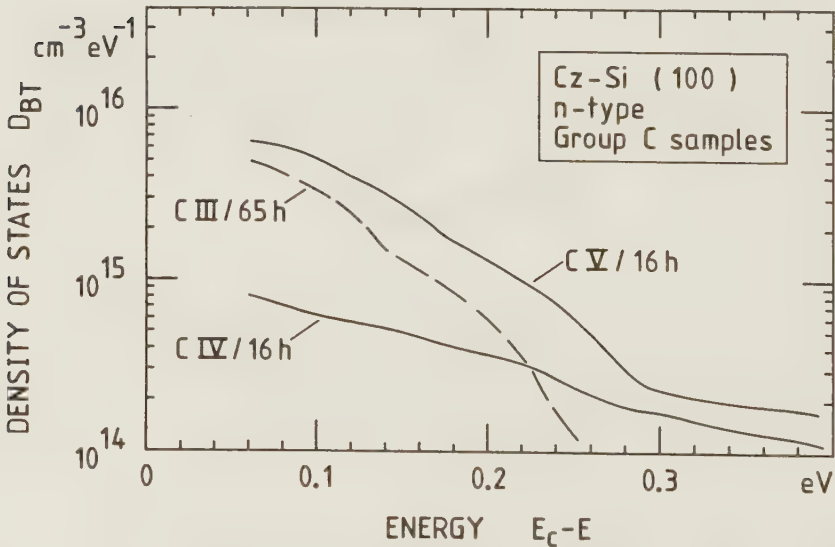


Abb. 6.3 Energieverteilung der ND-Traps für die Proben CIII/65h (500°C/26h + 650°C/65h), CIV/16h (650°C/65h + 800°C/16h) und CV/16h (500°C/26h + 650°C/65h + 800°C/16h). Die Proben zeigen den Einfluß der thermischen Vorgeschichte auf die Form der Energieverteilung.

In Abb. 6.3 ist die Energieverteilung von drei Proben der Materialgruppe C nach verschiedenen Temperschritten im Temperaturbereich von 500°C bis 800°C dargestellt. Die Probe CIII/65h wurde denselben Temperschritten unterzogen wie die Probe BIII/65h aus der vorangehenden Abb. 6.2. Bei vergleichbarem Sauerstoffgehalt der Materialgruppen B und C findet man in der Probe CIII geringere Werte der Zustandsdichte als in der Probe BIII (z.B. D_{BT} bei $E_c - E = 0,07\text{eV}$: $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ für CIII/65h und $1,3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ für BIII/65h). Die Probe CV/16h unterscheidet sich von der Probe CIII/65h durch eine zusätzliche Temperung bei 800°C. Durch die 800°C Temperung wird der Absolutwert der Zustandsdichte erhöht, während die Form der Energieverteilung erhalten bleibt. Die Probe CIV/16h wurde ebenso wie die Probe CV/16h bei 800°C getempert. In Unterschied zur Probe CV/16h erbrachte bei der Probe CIV/16h die vorangegangene Vortemperung bei 650°C keine meßbare kontinuierliche Energieverteilung (s. Abb. 5.11). Die Zustandsdichte der Probe CIV/16h ist, verglichen mit CV/16h, bei tieferen Energiewerten von gleicher Größenordnung aber nahe der Leitungsbandkante um ca. eine Größenordnung geringer. Die thermische Vorgeschichte beeinflußt die Form der Energieverteilung. Der Anstieg der Zustandsdichte zur Leitungsbandkante verläuft flacher, wenn die ND -Traps nicht bei 650°C und 800°C, sondern ausschließlich bei 800°C erzeugt werden.

In Abb. 6.4 a und b sind weitere Beispiele für die Energieverteilung nach einer 800°C Temperung dargestellt. Die Kurven wurden mit einem konstanten Einfangquerschnitt von 10^{-15}cm^2 berechnet, um die Bereiche in den DLTS Spektren mit flach verlaufender Signalamplitude in die Auswertung mit einzubeziehen. Die Energieverteilung der Abb. 6.4a stammt von einer Probe der Materialgruppe C

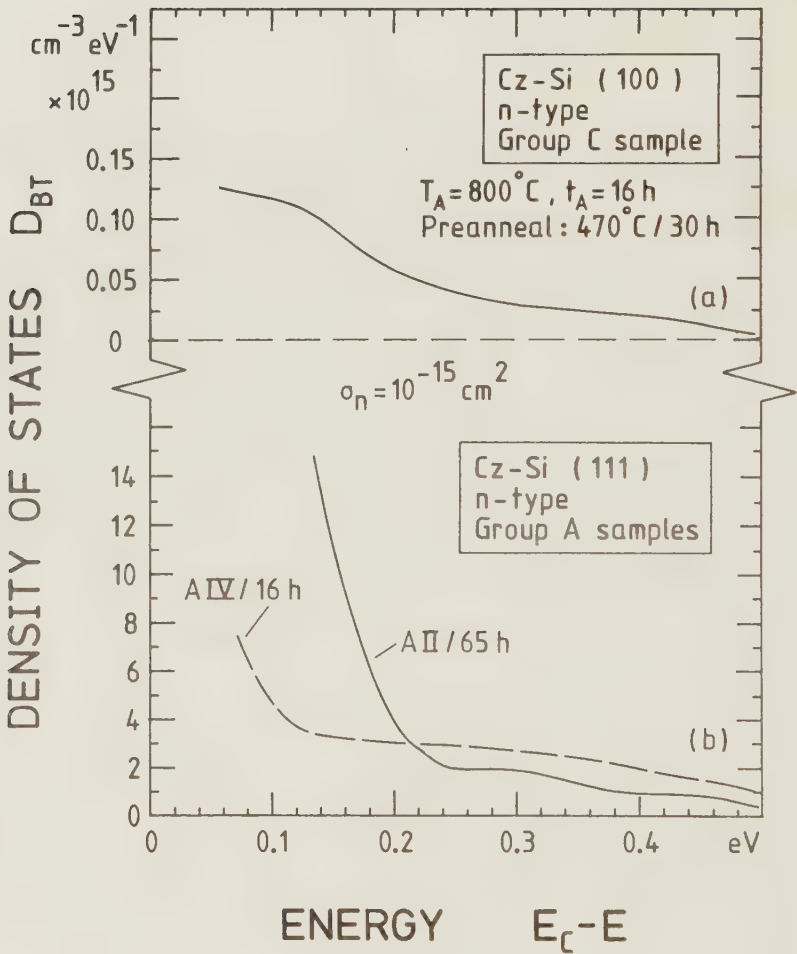


Abb. 6.4 Energieverteilung der ND-Traps für zwei Proben der Gruppe A nach einer $650^\circ\text{C}/65\text{h}$ -Temperung ohne (AII/65h) und mit (AIV/16h) nachfolgender $800^\circ\text{C}/16\text{h}$ -Temperung sowie für eine Probe der Gruppe C nach einer $470^\circ\text{C}/30\text{h}$ Temperung und nachfolgender $800^\circ\text{C}/16\text{h}$ -Temperung. Die Energieverteilung wurde mit einem konstanten Einfangquerschnitt von 10^{-15} cm^2 berechnet.

nach einer 470°C Vortemperung (30h) und einer anschließenden 800°C Temperung (16h). Die ND-Traps wurden wie bei der zuletzt betrachteten Probe CIV/16h (Abb. 6.3) ausschließlich bei 800°C erzeugt. Die Energieverteilung in Abb. 6.4a bestätigt das bei der Probe CIV/16h erhaltene Ergebnis; die Zustandsdichteverteilung der ND-Traps steigt nach einer 800°C Temperung flacher zur Leitungsbandkante hin an als nach einer 650°C Temperung. Zwischen 0,1eV und 0,5eV liegen die Werte der Zustandsdichte im selben Größenordnungsbereich. Verglichen mit der Probe CIV/16h (ND-Erzeugung ausschließlich bei 800°C mit 650°C Vortemperung) ist die Zustandsdichte im Fall der 470°C Vortemperung um einen Faktor 10 geringer.

Die Abb. 6.4b zeigt die Energieverteilung einer Probe, die 65h lang bei 650°C getempert wurde (AII/65h), und die Energieverteilung einer Probe, die nach einer identischen 650°C Temperung noch zusätzlich für 16h bei 800°C getempert wurde (AIV/16h). Nach der 800°C Temperung wird ein weiteres Anwachsen tiefer Trapzustände ($E_c - E \geq 0,25$ eV) beobachtet. Der steile Anstieg in der Energieverteilung, der nach der 650°C Temperung bei ca. 0,2eV auftritt, wird durch die 800°C Temperung um 0,1 eV näher zur Leitungsbandkante hin verschoben.

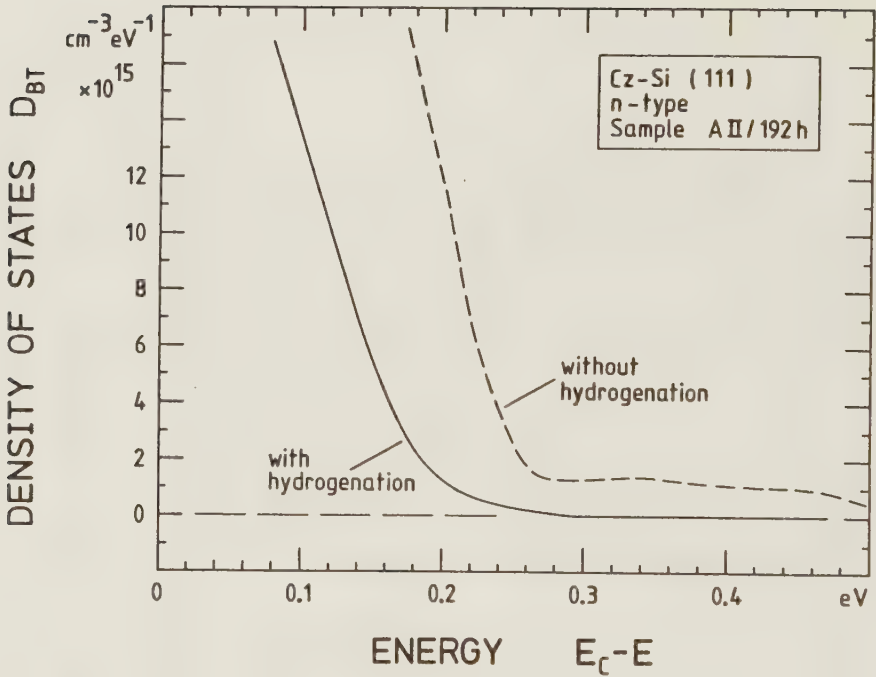


Abb. 6.5 Energieverteilung der ND-Traps für die Probe AII/192h mit und ohne Wasserstoffbehandlung (300°C/30min). Zwischen 0,27eV und 0,5 eV wurde die Energieverteilung mit einem konstanten Einfangquerschnitt von 10^{-15}cm^2 berechnet.

In Abb. 6.5 ist die Energieverteilung der Probe AII/192h vor und nach einer Wasserstoffbehandlung (300°C, 30min) wiedergegeben. Die Kurven wurden für $E_c - E < 0,27 \text{eV}$ mit Hilfe von Arrheniusplots und für $E_c - E > 0,27 \text{eV}$ mit einem konstanten Einfangquerschnitt von 10^{-15}cm^2 berechnet. Durch die Wasserstoffbehandlung werden tiefe Zustände mit $E_c - E \geq 0,27 \text{eV}$ vollständig beseitigt. Bei Zuständen flacherer Energie wird eine deutliche Reduktion der Zustandsdichte festgestellt.

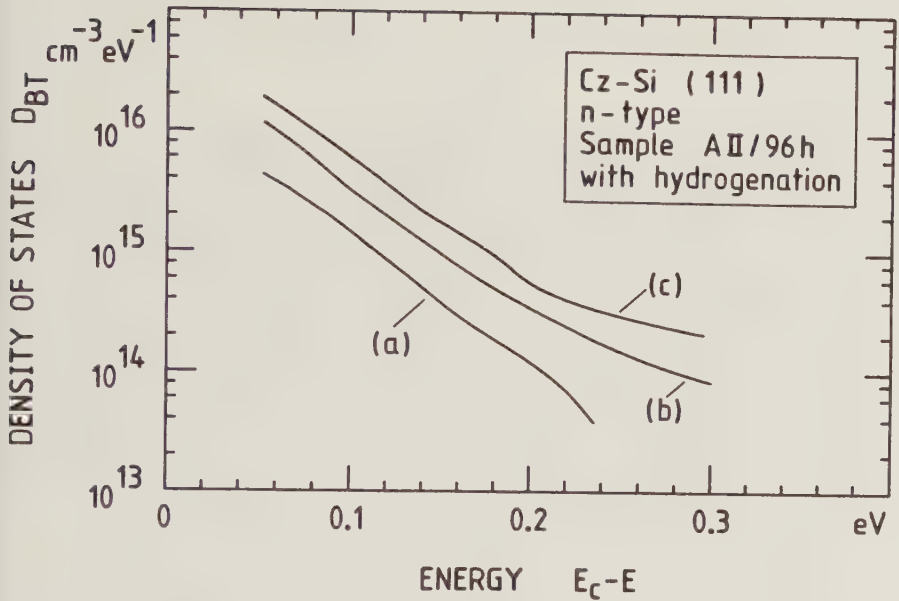


Abb. 6.6 Energieverteilung der ND-Traps aus DDLTS Messungen für die Probe AII/96h mit Wasserstoffbehandlung (300°C/30min). Der Vergleich der Kurven (a) und (b) zeigt den Einfluß des elektrischen Feldes und der Vergleich der Kurven (b) und (c) den Einfluß des H-Diffusionsprofils auf die Energieverteilung (Erläuterung s. Text).

(a) hohe el. Feldstärke, geringer Oberflächenabstand
 ($V_r = 7V/V_{p1} = 0,2V/V_{p2} = 1,5V$)

(b) geringe el. Feldstärke, geringer Oberflächenabstand
 (1,7V/ 0,2V/ 1,5V)

(c) geringe el. Feldstärke, großer Oberflächenabstand
 (7V/ 4,5V/ 6,5V)

Abb. 6.6 zeigt die Energieverteilung der wasserstoffbehandelten Probe AII/96h, wobei die DDLTS Messung bei unterschiedlichen elektrischen Feldstärken und in Volumenelementen mit unterschiedlichen Abständen von der Probenoberfläche durchgeführt wurde. Die Kurven (a) und (b)

verdeutlichen den Einfluß des elektrischen Feldes in der Raumladungszone auf die gemessene Energieverteilung. Bei dem gleichen vermessenen Volumen in der Raumladungszone ist im Falle der Energieverteilung (a) das elektrische Feld um ca. einen Faktor 4 größer als im Fall (b) (s. Erläuterung zu Abb. 5.17). Das größere elektrische Feld bewirkt eine Verschiebung der Energieverteilung zu kleineren Werten der Trapenergie. Die Kurven (b) und (c) weisen auf ein Tiefenprofil der ND-Traps nach der Wasserstoffdiffusion hin. Bei übereinstimmender elektrischer Feldstärke wurde die Energieverteilung (c) ca. doppelt so tief im Probenvolumen aufgenommen wie die Energieverteilung (b) (vermessener Tiefenbereich bei 100K: 0,68-0,92 μm (b) und 1,4-1,6 μm (c)). Tiefer im Volumen werden größere Werte der Zustandsdichte beobachtet. Die Reduktion der ND-Trapzustände durch die Wasserstoffdiffusion ist in Oberflächennähe effektiver.

Die Energieverteilung der ND-Traps aus Abb. 6.1-6.5 wurde innerhalb des Energieintervalls von 0,07 eV bis 0,3 eV aufintegriert, um einen Wert für die Volumenkonzentration N der Trapzustände im erfaßten Energiebereich zu erhalten. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 aufgeführt. Die Konzentrationswerte umfassen den Bereich von $N=5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ (Probe BII/65h) bis $N=1,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (Probe AII/65h).

Probe	Integrations- bereich	N
	[eV]	[cm ⁻³]
AI/65h	0,07 - 0,3	1,2x10 ¹⁵
AII/65h	"	1,6x10 ¹⁵
AII/192h (+H-Behandl.)"	"	1,2x10 ¹⁵
AIV/16h	"	7,8x10 ¹⁴
BI/96h	0,07-0,14	2,2x10 ¹³
BI/144h	0,07-0,3	1,0x10 ¹⁴
BII/65h	0,07-0,09	4,7x10 ¹²
BII/96h	0,07-0,3	1,7x10 ¹⁴
BII/144h	"	2,3x10 ¹⁴
BII/192h	"	3,7x10 ¹⁴
BIII/65h	0,07-0,15	3,9x10 ¹⁴
CIII/65h	0,07-0,3	3,2x10 ¹⁴
CIV/16h	"	1,1x10 ¹⁴
CV/16h	"	5,2x10 ¹⁴
C(470°C/30h+800°C/16h)"	"	1,7x10 ¹³

Tab.3: Volumenkonzentration N der ND-Trapzustände in der oberen Hälfte der Bandlücke. Die Konzentration der Zustände N ergibt sich durch Integration der Energieverteilung $D_{BT}(E)$ innerhalb des Energiebereichs aus Spalte 2.

7. Diskussion

7.1 "SiO_x-Interface-Model "

Das DLTS Spektrum des "Neuen Sauerstoffdonators" weist für Volumenzustände eine kontinuierliche Energieverteilung der Trapzustände auf. Die Zustandsdichte wächst zur Leitungsbandkante hin stetig an. Die kontinuierliche Energieverteilung der ND-Traps zeigt eine auffallende Übereinstimmung mit der Energieverteilung der Grenzflächenzustände an der Si-SiO₂ Grenzfläche; die Energieverteilung der Si-SiO₂ Grenzflächenzustände an planaren MOS Strukturen ist ebenfalls kontinuierlich mit einer zur Leitungsbandkante hin ansteigenden Zustandsdichte /58-62/. Auf Grund dieser Übereinstimmung wird in dieser Arbeit für den ND das "SiO_x-Interface-Model " aufgestellt, mit dem sich alle experimentellen Beobachtungen erklären lassen. Im vorliegenden Abschnitt wird zunächst die elektronische Struktur der planaren Si-SiO₂ Grenzfläche dargestellt. Es folgt eine zusammenfassende Beschreibung des "SiO_x-Interface-Model's", ohne daß im Detail auf die experimentellen Ergebnisse Bezug genommen wird. Eine ausführliche Begründung des "SiO_x-Interface-Model's" an Hand der experimentellen Ergebnisse erfolgt in den Abschnitten 7.2-7.8.

Elektronische Zustände an der Si-SiO₂ Grenzfläche

An der Si-SiO₂ Grenzfläche von planaren MOS Strukturen gibt es zwei Arten von intrinsischen elektronischen Zuständen, die Grenzflächenzustände und die feste positive Oxidladung /58-62/. Die Grenzflächenzustände sind kontinuierlich über die Bandlücke des Siliziums verteilt. Ihre Zustandsdichte steigt von der Mitte der Bandlücke zur Leitungsbandkante hin an. Zur Valenzbandkante hin nimmt die Dichte der Zustände ab, die sich mit DLTS beobachten lassen.

Grenzflächenzustände können Donator- oder Akzeptorcharakter aufweisen. Ihre Zustandsdichte läßt sich durch eine Wasserstoffbehandlung bei niedrigen Temperaturen ($\leq 450^\circ\text{C}$) um mehr als eine Größenordnung reduzieren /58-62/. Es wird allgemein angenommen, daß die Grenzflächenzustände von gestörten Bindungsverhältnissen im Grenzflächenbereich herrühren; die mikroskopische Natur dieser Zustände ist jedoch nicht mit Sicherheit bekannt. Als strukturelle Ursachen für Grenzflächenzustände kommen z.B. freie Valenzen an Si- oder O-Atomen und verzerrte Bindungswinkel in Frage /59, 61-65/.

Eine feste positive Ladung findet man im Oxid von MOS Strukturen nahe der Si-SiO_2 Grenzfläche /58-62/. Die feste positive Ladung rührt von Donatorzuständen im Oxid her, die energetisch oberhalb der Si-Leitungsbandkante liegen und daher nicht mit Elektronen besetzt sind. Im Unterschied zu Grenzflächenzuständen läßt sich die feste positive Oxidladung durch eine Wasserstoffbehandlung nur geringfügig reduzieren /60/. Als wahrscheinliche strukturelle Ursache der festen Oxidladung werden nicht abgesättigte Si-Bindungen infolge eines Siliziumüberschusses im SiO_2 -(SiO_x)-Si Übergangsbereich angesehen /61, 64/.

Modellbeschreibung

Die Abbildung 7.1 zeigt schematisch die Bandstruktur des " SiO_x -Interface Model 's'; die Darstellung zeigt den Bandverlauf in der Raumladungszone eines Schottkykontakts und nimmt Bezug auf die experimentellen Verhältnisse während der DLTS Messung. Die beobachteten Trapzustände des ND werden auf Grenzflächenzustände an der Oberfläche von SiO_x -Ausscheidungen ($x \leq 2$) zurückgeführt. Wie bei

SiO_x INTERFACE MODEL

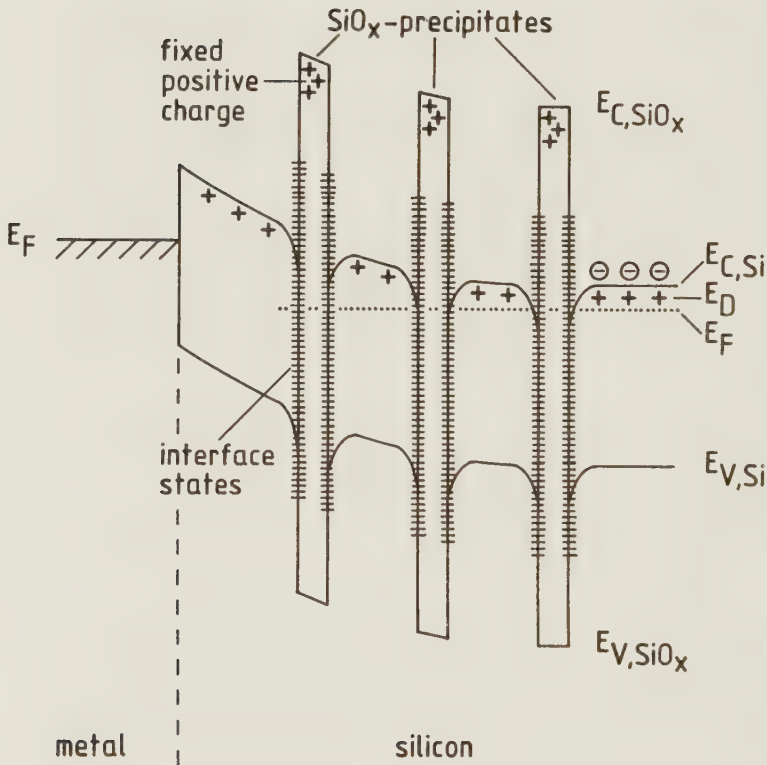


Abb. 7.1 Schematische Darstellung der Si-SiO_x Bandstruktur zur Veranschaulichung des "SiO_x-Interface Model 's". Der "Neue Sauerstoffdonator" wird durch SiO_x-Ausscheidungen, eine feste positive Ladung in den Ausscheidungen sowie Grenzflächenzuständen und elektrostatisch gebundenen Zuständen an den Ausscheidungsflächen erklärt.

der planaren Si-SiO₂ Grenzfläche sind solche Grenzflächenzustände kontinuierlich über die Bandlücke des Siliziums verteilt. Die SiO_x-Ausscheidungen sind statistisch im Volumen des Siliziumkristalls verteilt. Die Grenzflächenzustände sind daher im Kristallvolumen und bezüglich der Energie kontinuierlich verteilt.

In Analogie zu MOS Strukturen werden in den SiO_x-Ausscheidungen feste, positiv geladene Oxidtraps mit einer energetischen Lage oberhalb der Si-Leitungsbandkante vermutet. Die feste positive Oxidladung in den Ausscheidungen liefert eine plausible Erklärung für den Donatorcharakter des ND bzw. der Ausscheidungen. Auf Grund ihrer energetischen Lage können die Oxidtraps unter Gleichgewichtsbedingungen nicht mit Elektronen aus dem Si-Leitungsband besetzt und damit nicht neutralisiert werden. Wegen der Ladungsneutralität im Halbleiter muß die feste positive Ladung ganz oder teilweise durch freie Elektronen im Si-Leitungsband kompensiert werden.

Eine feste positive Oxidladung auf den Ausscheidungen, die nicht vollständig durch eine negative Ladung in den Grenzflächenzuständen kompensiert ist, führt zu einem Coulombtrichter in der Umgebung der Ausscheidungen, wie er schematisch in Abb. 7.1 angedeutet ist. Wegen dieses Coulombtrichters werden im "SiO_x-Interface-Model" zwei verschiedene Arten von Zuständen erwartet. Zustände der ersten Art werden Grenzflächenzuständen zugeordnet, die analog zu den Zuständen an der planaren Si-SiO₂ Grenzfläche von den gestörten Bindungsverhältnissen an der Ausscheidungsoberfläche herrühren ("eigentliche Grenzflächenzustände"). Grenzflächenzustände der zweiten Art werden auf elektrostatisch gebundene, lokalisierte Zustände im Coulombpotential der positiven Oxidladung zurückgeführt ("Coulombzustände"). Wegen statistischer

Schwankungen in der Ausscheidungsgröße und in der Zahl positiver Ladungen pro Ausscheidung zeigen solche Zustände ebenfalls eine kontinuierliche Energieverteilung. Die eigentlichen Grenzflächenzustände sind kontinuierlich über die gesamte Si-Bandlücke verteilt. Die Coulombzustände sind auf einen Energiebereich nahe der Si-Leitungsbandkante beschränkt. Die eigentlichen Grenzflächenzustände werden durch eine Wasserstoffbehandlung reduziert. Coulombzustände hingegen werden ebenso wie die positive Oxidladung durch eine Wasserstoffbehandlung in ihrer Konzentration wenig beeinflusst. In MOS Strukturen wurden elektrostatisch gebundene Grenzflächenzustände bislang nur nach einer gezielt herbeigeführten Vergrößerung der Oxidladung z.B. durch Implantation von Alkaliionen beobachtet /59,66/. Quantenmechanische Rechnungen (Abschn. 7.7.1) zeigen jedoch, daß im Fall der SiO_x -Ausscheidungen elektrostatisch gebundene Zustände zu erwarten sind. Theoretische und experimentelle Werte für die Ionisierungsenergie des tiefsten gebundenen Zustands stimmen überein. Ebenso weist die starke elektrische Feldabhängigkeit der nach einer Wasserstoffbehandlung übrigbleibenden Zustände (Abb. 6.6) auf räumlich ausgedehnte, elektrostatisch gebundene Grenzflächenzustände hin..

7.2 Korrelation zwischen ND-Traps und Sauerstoffausscheidungen

7.2.1 Sauerstoffausscheidungen im Temperaturbereich 650°C - 800°C

Das " SiO_x -Interface-Model " setzt voraus, daß durch Temperung im Temperaturbereich von 650°C bis 800°C Sauerstoffausscheidungen gebildet werden.

Ein Hinweis auf die Umwandlung in Sauerstoffausscheidungen ist durch die gemessene Abnahme der interstitiellen Sauerstoffkonzentration nach Temperaturbehandlungen zwischen 650°C und 800°C gegeben /3, 4, 15-20/. Sauerstoffausscheidungen konnten auch direkt durch elektronenmikroskopische Untersuchungen beobachtet werden. Die wichtigsten Ergebnisse werden im vorliegenden Abschnitt kurz wiedergegeben.

Nach Temperaturbehandlungen bei 650°C wurden von Bergholz et al. /3/ und Bourret et al. /4/ in Cz-Si Sauerstoffausscheidungen durch Hoch-Auflösende-Elektronenmikroskopie (HREM) festgestellt. Zwei Arten von Sauerstoffausscheidungen, die sich im kristallinen Aufbau und in der Form unterscheiden, wurden beobachtet. Die erste Art besteht aus einer kristallinen Phase mit inkohärenter oder semikohärenter Grenzfläche, die zweite Art ist aus amorphem SiO_2 aufgebaut. Die kristallinen Ausscheidungen sind Band- ("ribbon")-förmig mit einer durchschnittlichen Ausdehnung von ca. $8\text{\AA} \times 8\text{\AA} \times 70\text{\AA}$. Die amorphen Ausscheidungen bilden quadratische Plättchen ("platelets") auf den (100) Ebenen, deren Diagonale im Mittel ca. $20\text{\AA}$ beträgt; die Dicke der Plättchen ist ca. $10\text{\AA}$. Etwa 10% der Sauerstoffausscheidungen gehören zu den kristallinen Ausscheidungen. Die kristalline Phase läßt sich durch einen hohen Kohlenstoffgehalt ($\approx 10^{17}\text{cm}^{-3}$) vollständig unterdrücken und wird nach einer Temperung bei 850°C im Gegensatz zur amorphen Phase nicht beobachtet.

Nach einer Temperung bei 800°C werden nur noch amorphe Sauerstoffausscheidungen elektronenmikroskopisch nachgewiesen /1,4/. Diese Ausscheidungen bilden quadratische Plättchen auf (100) Ebenen mit Ecken in den $\langle 011 \rangle$ Richtungen. Für die Ausdehnung der Plättchen werden Durchmesser von $100\text{\AA}$ bis $1000\text{\AA}$ und Dicken von $15\text{\AA}$ bis $40\text{\AA}$ angegeben /1, 4, 67/.

Nach Temperaturbehandlungen im Bereich 600°C - 800°C wird neben den beiden Arten von Sauerstoffausscheidungen noch ein zweiter räumlich ausgedehnter Defekttyp elektronenmikroskopisch beobachtet /3,4/. Es handelt sich um interstitielle Versetzungsdipole und -ringe. Dieser Defekttyp wird wahrscheinlich folgendermaßen erzeugt /4/. Die Bildung einer Sauerstoffausscheidung hat eine Volumenexpansion um ca. einen Faktor 2 zur Folge. Die entstehenden inneren Spannungen werden z.T. durch die Emission von interstitiellen Si-Atomen ausgeglichen, die sich ihrerseits zusammenlagern und ausgedehnte Defekte bilden.

Eine systematische Untersuchung der Größe von Sauerstoffausscheidungen im Temperaturbereich 650°C - 1000°C wurde von Newman et al. /68/ durchgeführt. Unter der Annahme kugelförmiger Ausscheidungen gibt Newman nach Temperung bei 650°C Ausscheidungsradien im Bereich von $30\text{\AA}$ bis $90\text{\AA}$ und nach Temperung bei 800°C Ausscheidungsradien im Bereich von $150\text{\AA}$ bis $400\text{\AA}$ an. Ausscheidungen mit vergleichbaren Volumina werden auch von Inoue et al. /67/ angegeben.

7.2.2 Abnahme des interstitiellen Sauerstoffgehalts und ND-Bildung

Der Rückgang der interstitiellen Sauerstoffkonzentration während der ND-Bildung (s. Abb. 5.10) zeigt, daß die Erzeugung des ND mit der Ausscheidung von Sauerstoff korreliert ist. In der Literatur /4, 15-20/ findet man zahlreiche systematische Untersuchungen, die diesen Sachverhalt bestätigen; nach Langzeittemperungen im Temperaturbereich von 650°C bis 800°C wird jeweils die Konzentration des interstitiellen Sauerstoffs (IR-Absorptionsmessung) mit der Konzentration der erzeugten ND-Elektronen

(Vier-Spitzen-Leitfähigkeitsmessung bei RT) verglichen. Stets ist eine Zunahme der Konzentration an ND-Elektronen mit einer Abnahme der Konzentration an interstitiellem Sauerstoff verbunden /4, 15-20/. Die Anzahl der aus-
geschiedenen Sauerstoffatome, die benötigt wird, um ein ND-Elektron zu erzeugen, liegt bei einigen 10^2 bis zu 10^3 ; diese Anzahl ist abhängig vom O- und C-Gehalt, von der Temperzeit und -temperatur sowie von der thermischen Vorgeschichte.

Die Korrelation zwischen der ND-Bildung und der Ausscheidung von Sauerstoff wurde an der Materialgruppe A überprüft. Während einer 650°C /144h Temperung wird bei der Materialgruppe A der interstitielle Sauerstoffgehalt um einen Faktor 20 reduziert (siehe Abschn. 5.2.1, Abb. 5.10). Die Bildung von ca. 10^{15} ND-Elektronen pro cm^3 (Vier-Spitzen-Leitfähigkeitsmessung bei RT) ist mit der Ausscheidung von ca. 10^{18} Sauerstoffatomen pro cm^3 verbunden. Weiterhin ist aus Abb. 5.10 zu entnehmen, daß nach der ND-Bildung neben einem breiten Absorptionsband noch ein schmales Absorptionsband bei 1070 cm^{-1} erscheint. Das Absorptionsband bei 1070 cm^{-1} ist bekannt für Sauerstoffausscheidungen /1,8,54/. Das Auftreten dieses Absorptionsbandes im Zusammenhang mit der ND-Bildung wird auch in Ref. /8/ und /20/ beobachtet.

Die festgestellte Korrelation zwischen der Bildung des ND und der Bildung von Sauerstoffausscheidungen besagt nicht zwangsläufig, daß der ND von den Sauerstoffausscheidungen selbst herrührt. Diese Schlußfolgerung ist zwar naheliegend und wurde auch von einigen Autoren vorgeschlagen /17 - 19/. Die ND-Aktivität könnte aber auch durch sekundäre Defekte ausgelöst werden, die als Folge des Ausscheidungsprozesses gebildet werden. Solche sekundären Defekte können möglicherweise interstitielle Si-Atome oder Konglomerate von interstitiellen Si-Atomen

sein. Interstitielle Si-Atome werden während der Ausscheidungs-
bildung zum Ausgleich der inneren Spannungen emittiert
(s. Abschn. 7.2.1). Nach Ref. /69/ sind interstitielle
Si-Atome und Versetzungsringe oder -dipole aus inter-
stitiellen Si-Atomen die Ursache für Lumineszenzlinien,
die im Zusammenhang mit der ND-Bildung beobachtet wurden.
Im Gegensatz zum ND erzeugen einzelne interstitielle
Si-Atome diskrete Trapniveaus /33/. In versetzungsreichem,
plastisch verformtem n-Typ Si werden ausschließlich diskrete Trap-
niveaus beobachtet /1/. Da der ND eine kontinuierliche Verteilung
von Trapniveaus zeigt, kann interstitielles Si als Ursache
für die ND-Traps ausgeschlossen werden. Eine weitere
Beobachtung unterstützt diese Argumentation. Die ND-Bildung
wird durch einen hohen Kohlenstoffgehalt gefördert,
während die Emission von interstitiellen Si-Atomen durch
einen hohen Kohlenstoffgehalt (Volumenkompression) reduziert
wird /15/. So läßt sich der ND in sehr kohlenstoffreichen
Materialien ($\geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) erzeugen, ohne daß interstitielle
Versetzungsringe oder -dipole gebildet werden /15/.

7.3 Bildungskinetik der ND-Traps

Die Bildungskinetik der ND-Traps in Abhängigkeit von
den Prozeß- und Materialparametern wurde am Beispiel
der bei 650°C in n-Typ Material gebildeten ND-Traps
detailliert untersucht (s. Abschn. 5.2.1 u. Abb. 6.1-6.3).
Eine Vergrößerung des Sauerstoff- oder Kohlenstoffgehalts
sowie eine Vortempering bei Temperaturen unterhalb der
Ausheiltemperatur T_A fördern die Bildung von ND-Traps,
erhöhen die Zustandsdichte D_{BT} und führen zu einer Ver-
kürzung der Inkubationszeit. Eine Verlängerung der Temperzeit
führt ebenso zu höheren Werten von D_{BT} . Bei der Proben-
gruppe A wurde eine Sättigung von D_{BT} in Abhängigkeit
von der Temperzeit erreicht.

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß die Bildungskinetik der ND-Traps mit der aus der Literatur bekannten Bildungskinetik von Sauerstoffausscheidungen im Bereich 650°C-800°C /1,2,67,68/ übereinstimmt. Die Keimbildung und das Wachstum von Sauerstoffausscheidungen erfordert im Temperaturbereich von 650°C-800°C Temperzeiten von mehreren Stunden bis zu mehreren Tagen /1,67,68/. Die Ausscheidungs-dichte ist anfangs gering (Inkubationszeit) und nimmt erst im Verlauf der Temperaturbehandlung zu. Nach ausgedehnten Temperzeiten erreicht die Ausscheidungskonzentration einen Sättigungswert /1,67,68/. Bei der ND-Bildung tritt ebenfalls eine anfängliche Inkubationszeit auf, innerhalb der sich keine ND-Traps durch DLTS Messungen nachweisen lassen (Proben BI/17h, BI/65h, BII/17h, CII/65h (CII/17h u. CI/... wurden nicht hergestellt)). Das Erreichen eines Sättigungswerts wird im Fall der Probengruppe A beobachtet; für Temperzeiten $t_A \geq 96h$ (Gruppe AI) bzw. $t_A \geq 65h$ (Gruppe AII) nimmt das DLTS Signal der ND-Traps nicht weiter zu.

Für die Bildung der Sauerstoffausscheidungen in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration (N_{ox}) ergeben sich folgende Trends: Eine erhöhte Sauerstoffkonzentration, d.h. eine stärkere Übersättigung von Si mit Sauerstoff, hat eine höhere Keimbildungsrate zur Folge (experimentelle Werte für die Keimbildungsrate J findet man für $T_A = 750^\circ C$ in Ref. /1, 67/, z.B.: $J = 10^5 cm^{-3}s^{-1}$ für $N_{ox} = 7 \times 10^{17} cm^{-3}$ und $J = 10^7 cm^{-3}s^{-1}$ für $N_{ox} = 1,1 \times 10^{18} cm^{-3}$). Mit der Keimbildungsrate steigt die Ausscheidungskonzentration. Die Ausscheidungskonzentration wächst ferner mit der Temperzeit bis ein Sättigungswert erreicht wird. Die Sättigung der Ausscheidungskonzentration rührt vermutlich von einer Überlappung der Diffusionszonen einzelner Ausscheidungen her /67/. Eine höhere Sauerstoffkonzentration führt zu einem höheren Sättigungswert und zu einer kürzeren Zeitdauer $t_{A,sätt}$

bis zum Erreichen des Sättigungswerts ($t_{A,sätt} \sim J^{-2/5}$ /67/).

Die Abhängigkeit der ND-Bildung vom Sauerstoffgehalt wurde mit den Probengruppen A und B untersucht (vergleichbarer Kohlenstoffgehalt und unterschiedlicher Sauerstoffgehalt: $N_{ox}=1,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (A) und $N_{ox}=7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (B)). Die höhere Zustandsdichte D_{BT} der ND-Traps bei der Probengruppe A läßt sich durch eine höhere Ausscheidungsichte auf Grund der größeren Sauerstoffkonzentration erklären. Die starke Zunahme der Keimbildungsrate mit der Sauerstoffkonzentration erklärt die unterschiedlichen Inkubationszeiten t_{inc} bei den Probengruppen A und B (AI u. AII: $t_{inc} \leq 17\text{h}$; BI: $65\text{h} < t_{inc} < 96\text{h}$; BII: $17\text{h} < t_{inc} < 65\text{h}$). In analoger Weise entspricht die Zeitdauer bis zum Erreichen einer Sättigungskonzentration bei den ND-Traps der Bildungskinetik von Sauerstoffausscheidungen. Bei der sauerstoffreicheren Probengruppe A erreicht die Zustandsdichte D_{BT} nach 65h (AII) bzw. 96h (AI) einen Sättigungswert; im Fall der Probengruppe B wird auch nach der längsten verwendeten Temperzeit von 192h noch keine Sättigung beobachtet.

Die reduzierte Zustandsdichte, die an Proben ohne abgetragener Oberflächenschicht gemessen wird, ist vermutlich durch die Abhängigkeit der ND-Bildung von der Sauerstoffkonzentration bedingt. Der Sauerstoff diffundiert aus einer oberflächennahen Randschicht teilweise aus. Eine Ausdiffusion sollte vor allem in der Anfangsphase der Temperaturbehandlung erfolgen, solange die Konzentration an Sauerstoffausscheidungen noch gering ist. Eine geringere Sauerstoffkonzentration in einer oberflächennahen Randschicht hat eine geringere Ausscheidungskonzentration und eine geringere Zustandsdichte der ND-Traps in der Randschicht zur Folge.

Der Vergleich der Probengruppen B und C (vergleichbarer Sauerstoffgehalt bei unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt $N_{CS}: N_{CS} = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (B) und $N_{CS} < 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (C)) zeigt, daß das kohlenstoffreichere Material B die kürzere Inkubationszeit und nach identischen Temperzeiten die höhere Zustandsdichte an ND-Traps besitzt. Dieses Ergebnis läßt sich ebenfalls auf der Basis von Sauerstoffausscheidungen verstehen. Kohlenstoffatome bilden bevorzugte Zentren für die Keimbildung von Sauerstoffausscheidungen /2/. Eine erhöhte Kohlenstoffkonzentration fördert daher die Bildung von Sauerstoffausscheidungen und von ND-Traps.

Verkürzte Inkubationszeiten und höhere Werte der ND-Zustandsdichte D_{BT} werden nach einer Vortemperung bei 500°C beobachtet (s. Abb. 5.7, 5.8, 6.2). Analog führt eine Vortemperung bei Temperaturen unterhalb der Ausheiltemperatur T_A von 650°C oder 800°C zu einer verstärkten Bildung von Sauerstoffausscheidungen /2/. Dieser Sachverhalt läßt sich folgendermaßen verstehen /2/: Ausscheidungskeime oberhalb einer kritischen Keimgröße wachsen mit fortschreitender Temperaturbehandlung während Keime unterhalb der kritischen Größe schrumpfen. Die kritische Keimgröße hängt von der Temperatur ab und nimmt mit dieser zu. Während einer Vortemperung unterhalb der Annealtemperatur T_A können bei T_A zunächst subkritische Keime wachsen und eine Größe erreichen, die bei der Ausheiltemperatur stabil ist. Eine Vortemperung mit $T < T_A$ fördert daher die Bildung von Sauerstoffausscheidungen und ND-Traps. Generell wird festgestellt, daß sich die beobachteten Abhängigkeiten in der Bildungskinetik der ND-Traps mit der Bildung von Sauerstoffausscheidungen, wie sie in der Literatur beschrieben wird, erklären lassen.

7.4 Energieverteilung von ND-Traps und Grenzflächenzuständen an planaren MOS Strukturen

Das " SiO_x -Interface-Model" beruht auf der Ähnlichkeit der Energieverteilung von ND-Traps mit der Energieverteilung von Zuständen an der Si-SiO_2 Grenzfläche. Typische Energieverteilungen von ND-Traps in der oberen Hälfte der Bandlücke sind in Abb. 6.1-6.4 dargestellt. Die Trapzustände des ND sind kontinuierlich über der Energie verteilt. Die Zustandsdichte steigt zur Leitungsbandkante hin an. Ganz analog findet man für Zustände an der Si-SiO_2 Grenzfläche eine kontinuierliche Verteilung von Zuständen; die Zustandsdichte steigt von der Mitte der Bandlücke zur Leitungsbandkante hin an /58-62/.

Die Zustände an der Si-SiO_2 Grenzfläche sind kontinuierlich über die gesamte Si-Bandlücke verteilt. Nach dem " SiO_x -Interface-Model" sollten Proben mit SiO_x -Ausscheidungen auch in der unteren Hälfte der Bandlücke energetisch kontinuierlich verteilte Volumenzustände aufweisen. Es wird daher für p-Typ Material, das mit dem ND kompensiert ist, eine energetisch kontinuierliche Verteilung von Zuständen bzw. ein kontinuierliches DLTS Spektrum erwartet. Ein solches kontinuierliches DLTS Spektrum wurde an p-Typ Material mit ND-Traps gemessen und ist in Abb.5.9 dargestellt. Das DLTS Signal hat ein Maximum bei 250K und fällt zu hohen und tiefen Temperaturen hin ab. Die Abnahme der DLTS Signalamplitude oberhalb 250K hängt nicht mit der Form der Energieverteilung zusammen, sondern ist auf eine durch die Meßmethode bedingte Ursache zurückzuführen. Diese Ursache kann folgendermaßen erklärt werden: Bei Zuständen in der Mitte der Bandlücke (im DLTS Spektrum etwa bei Raumtemperatur) tritt i.a. gemischte Emission auf. Im Fall der gemischten Emission werden Zustände nach dem Füllimpuls nicht mehr vollständig entleert (s.Abschn. 2.3.1 u. Gl. 2.24). Es trägt ein

mit steigender Temperatur immer kleiner werdender Bruchteil der tatsächlich vorhandenen Zustände zum DLTS Signal bei. (Auch bei den n-Typ Spektren geht das DLTS Signal oberhalb 300K auf Null zurück (s. Abschn. 5.2.1 u. 5.2.2); dort ist der Effekt der gemischten Emission in den Spektren nicht so deutlich sichtbar, da die Signalamplitude insgesamt mit steigender Temperatur abnimmt.)

Die Auswertung mit einem konstanten Einfangquerschnitt von 10^{-15} cm^2 ergibt für die Zustandsdichte im Maximum bei 250K (Abb. 5.9) den Wert $D_{BT} = 2,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ bei $E - E_V = 0,39 \text{ eV}$. Auf der Tieftemperaturseite des Maximums nimmt das DLTS Signal monoton und kontinuierlich bis hin zur Meßgrenze ab. Dem entspricht eine zur Valenzbandkante hin abnehmende Zustandsdichte. Bei MOS Strukturen wird eine Abnahme der Zustandsdichte zur Valenzbandkante hin üblicherweise mit der CC-DLTS Methode gemessen; quasistatische CV-Messungen hingegen ergeben ein Ansteigen der Zustandsdichte zur Valenzbandkante und somit eine U-förmige Energieverteilung der Grenzflächenzustandsdichte /59/. Die Ursache für diese Diskrepanz ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht vollständig geklärt /59/. Die Zustände nahe der Valenzbandkante haben möglicherweise große Zeitkonstanten, so daß sie mit dem bei DLTS Messungen verwendeten Zeitkonstantenbereich nicht beobachtet werden /70/. Die DLTS Messungen an p-Typ MOS Strukturen stimmen jedoch mit den DLTS Messungen an p-Typ Material, das mit dem ND kompensiert ist, überein. Diese Übereinstimmung unterstützt daher die Interpretation des ND durch das " SiO_x -Interface-Model".

7.5 Abschätzung der elektronischen Eigenschaften von SiO_x -Ausscheidungen

Als Test für das " SiO_x -Interface-Model" werden einige elektronische Eigenschaften der SiO_x -Ausscheidungen abgeschätzt und auf ihre Plausibilität überprüft. Für die Abschätzung werden Daten der Materialgruppe A nach einer 650°C Temperung verwendet. Die Probengruppen AI oder AII haben die höchste ND-Dichte; die freie Elektronenkonzentration, die vom ND herrührt, ist bei diesen Proben direkt meßbar. Hallmessungen an der Probe AII/96h zeigen, daß bei Raumtemperatur durch den ND eine Elektronenkonzentration von ca. $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ zusätzlich zur Grunddotierung erzeugt wird. Infrarotmessungen an der Probe AI/144h liefern eine Reduktion des interstitiellen Sauerstoffgehalts während der ND-Bildung um einen Faktor 20. Es wird angenommen, daß ein Großteil der umgewandelten Sauerstoffatome an der Bildung von Sauerstoffausscheidungen beteiligt ist. Die Werte für die Größe der Ausscheidungen stammen aus der Literatur. Da die Prozeßschritte I und II ($t_A > 65\text{h}$) in dieser Arbeit vergleichbar mit der Temperaturbehandlung von Newman et al. in /68/ sind (keine Vortemperung, Temperzeit bis zum Erreichen einer Sättigungskonzentration), werden deren Daten für die Größe der Ausscheidungen herangezogen.

Unter der Annahme kugelförmiger Ausscheidungen mit SiO_2 Stöchiometrie und bei Verwendung der folgenden Proben-

- | | | |
|--|---|-----------------------|
| - Volumenzustandsdichte D_{BT} : | $10^{14} - 10^{16} \text{cm}^{-3} \text{ev}^{-1}$ | (Abschn.6) |
| - Sauerstoffkonzentration N_{ox} : | 10^{18}cm^{-3} | (Tab.1a) |
| - Ausscheidungsdurchmesser D_p : | 50-100 Å | /68/ |
| - Sauerstoffkonzentration in der Ausscheidung N_{op} : | $4,5 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ | /68/ |
| - ND-Elektronenkonzentration N_{nd} : | 10^{15}cm^{-3} | (Hallmessungen, Gr.A) |

werden für die SiO_x -Ausscheidungen die folgenden Daten abgeschätzt (A_p bzw. V_p : Fläche bzw. Volumen kugelförmiger Ausscheidungen):

- Ausscheidungsichte: $N_p (=N_{ox}/N_{op} V_p) \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$
- ND-Elektronen pro Ausscheidung $N_{nd}/N_p \approx 10$
- Grenzflächenzustandsdichte $D_{IT} (=D_{BT}/N_p A_p)$: $5 \times 10^{11} - 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$

Die hohe Ausscheidungsichte und die geringe Zahl der pro Ausscheidung erzeugten ND Elektronen lassen von einer näherungsweise homogenen Dotierung durch den ND ausgehen (genauere Erläuterung zu Homogenität s. Kap. 9). In die Abschätzung der Ausscheidungsichte und der ND-Elektronen pro Ausscheidung geht das Ausscheidungsvolumen ein. Diese abgeschätzten Werte hängen somit vom angenommenen Durchmesser der Ausscheidungen ab. Wird der Durchmesser z.B. um den Faktor 2 von $D_p = 50 \text{ \AA}$ auf $D_p = 100 \text{ \AA}$ vergrößert, so ändern sich die abgeschätzten Werte um einen Faktor 8 (z.B. $N_{nd}/N_p = 3$ für $D_p = 50 \text{ \AA}$ und $N_{nd}/N_p = 23$ für $D_p = 100 \text{ \AA}$).

Für einen direkten Vergleich mit Grenzflächenzuständen an MOS Strukturen ist die Grenzflächenzustandsdichte D_{IT} ein geeignetes Maß. Die abgeschätzten Werte für D_{IT} reichen von $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ (nahe der Bandlückenmitte) bis $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ (nahe der Leitungsbandkante). Die Werte sind für MOS Strukturen hoch, liegen aber durchaus im Bereich der Grenzflächenzustandsdichte, die für MOS Strukturen minderer Qualität beobachtet wird /58-60/. Wie bei MOS Strukturen ist die Grenzflächenzustandsdichte D_{IT} um Größenordnungen kleiner als die Zahl der an der Grenzfläche beteiligten Bindungen ($\approx 10^{15} \text{ cm}^{-2}$). Die qualitative Übereinstimmung der abgeschätzten D_{IT} -Werte mit den entsprechenden MOS Daten unterstützt das " SiO_x -Interface-Model".

7.6. Wasserstoffbehandlung von ND-Traps

Von MOS Strukturen ist bekannt, daß sich durch eine Wasserstoffbehandlung bei niedrigen Temperaturen ($T \leq 450^\circ\text{C}$) die Grenzflächenzustandsdichte D_{IT} um mehr als eine Größenordnung reduzieren läßt /58-62/; die feste positive Oxidladung wird durch eine solche Wasserstoffbehandlung nicht oder nur wenig verringert /60/. Die starke Reduktion der Grenzflächenzustandsdichte durch eine Wasserstoffbehandlung ist ein experimenteller Befund, der in seinen strukturellen Details noch nicht völlig verstanden ist. Es wird allgemein angenommen, daß Wasserstoff ungesättigte Bindungen im Grenzflächenbereich absättigt und so elektronische Zustände aus der Si-Bandlücke entfernt /59, 64/.

Als Test für das " SiO_x -Interface-Model" wurden Proben mit ND-Traps einer Wasserstoffbehandlung unterzogen (300°C , 30 min, atomarer Wasserstoff). Die Ergebnisse der Wasserstoffbehandlung wurden in Abb. 5.16 und 6.5 gezeigt. Durch die Wasserstoffbehandlung wird die ND-Zustandsdichte im gesamten vermessenen Temperatur- bzw. Energiebereich reduziert. Für Energien $E_{\text{C}} - E \geq 0,27\text{eV}$ können nach der Wasserstoffbehandlung im Rahmen der Meßempfindlichkeit keinerlei Zustände nachgewiesen werden; das entspricht einer Reduktion der Zustandsdichte um mehr als zwei Größenordnungen. Die starke Reduktion der Zustandsdichte deutet darauf hin, daß die ND-Traps von Zuständen an der Grenzfläche herrühren. Dieser Befund entspricht den Erwartungen nach dem " SiO_x -Interface-Model", obwohl

grundsätzlich eine Wasserstoffreduktion von Volumen-
zuständen /71/ auch möglich ist.

Die Abb. 6.5 zeigt, daß der Einfluß der Wasserstoffbehandlung mit kleiner werdender Trapenergie abnimmt. Die Reduktion der Zustandsdichte beträgt für Energien mit $E_c - E \geq 0,27\text{eV}$ mehr als zwei Größenordnungen, sinkt auf einen Faktor 10 bei $E_c - E = 0,20\text{eV}$ und beträgt bei $E_c - E = 0,12\text{eV}$ (in Abb.6.5 nicht mehr sichtbar) nur noch einen Faktor 3. Daraus wird der Schluß gezogen, daß in der Energieverteilung des ND flache Trapzustände vorliegen, die sich durch eine Wasserstoffbehandlung nur unzureichend absättigen lassen. Solche Zustände treten nicht in der gesamten Bandlücke auf, sondern sind bei den untersuchten Proben (Typ AII) auf den Bereich $E_c - E \leq 0,27\text{eV}$ beschränkt. Sie werden im nächsten Abschnitt genauer diskutiert. Die übrigen Zustände, die nach einer Wasserstoffbehandlung verschwinden, sind vermutlich eigentliche Grenzflächenzustände, die wie bei der planaren Si-SiO₂ Grenzfläche von gestörten Bindungsverhältnissen im Grenzflächenbereich herrühren. Wie bei MOS Strukturen ist die genaue strukturelle Ursache dieser Grenzflächenzustände nicht bekannt. Freie Valenzen oder verzerrte Bindungswinkel können solche Zustände erzeugen /59, 61-65/.

In Abb. 6.6 (Kurven (b) und (c)) wird gezeigt, daß nach der Wasserstoffdiffusion ein Tiefenprofil in der Energieverteilung der ND-Traps auftritt. Dieses Tiefenprofil ist vermutlich auf ein Tiefenprofil in der Wasserstoffkonzentration zurückzuführen. Die mit SIMS gemessene Wasserstoffkonzentration (s. Abb. 4.1) zeigt bei den untersuchten Proben ein flach verlaufendes Tiefenprofil; bis zu einem Abstand von 3,5µm von der Oberfläche geht die Wasserstoffkonzentration langsam zurück und nimmt bei größeren Tiefen steil ab.

7.7 Positive Oxidladung und Coulombzustände

Von MOS Strukturen ist bekannt, daß im Oxid in der Nähe der Si-SiO_2 Grenzfläche eine feste positive Ladung auftritt /58-62/. Die feste positive Ladung wird durch Haftstellen im SiO_2 hervorgerufen, die energetisch oberhalb der Si- Leitungsbandkante liegen. Wegen dieser energetischen Lage können die Haftstellen unter Gleichgewichtsbedingungen nicht mit Elektronen besetzt und elektrisch neutralisiert werden. Auf Grund der Analogie zwischen MOS Strukturen und SiO_x -Ausscheidungen kann eine feste positive Oxidladung auch in den SiO_x -Ausscheidungen erwartet werden.

Es wird angenommen, daß die feste positive Oxidladung bei planaren MOS Strukturen von einem Si-Überschuß im SiO_2 -(SiO_x)-Si-Übergangsbereich herrührt /61,64/. Diese wahrscheinliche Ursache für die Oxidladung und die zusätzlichen mechanischen Spannungsverhältnisse bei der Ausscheidungs- bildung sprechen speziell bei den kleinen Ausscheidungen nach einer 650°C Temperung für eine hohe positive Ladungsdichte; bei kleinen Ausscheidungen ist ferner das Verhältnis von Oberflächen- oder Übergangsbereich zu Gesamtvolumen groß. Die Spannungen infolge der Volumenexpansion werden bei den SiO_x -Ausscheidungen nur z.T. durch die Emission von interstitiellem Silizium ausgeglichen. Insbesondere die kleinen Ausscheidungen nach einer 650°C Temperung stehen unter hohen Druckspannungen (Größenordnung 10kbar /4/). Unter solchen Druckbedingungen ist ein Silizium- überschuß (d.h. $x \geq 2$) in den SiO_x -Ausscheidungen möglich /15/.

Die folgenden drei Abschnitte befassen sich mit den Konsequenzen, die sich aus einer festen positiven Ladung auf den SiO_x -Ausscheidungen ergeben. Der Coulombtrichter einer positiven Ladung führt zu einer Bandverbiegung in der Umgebung der Ausscheidungen, wie sie schematisch in Abb. 7.1 dargestellt ist. In einem Coulombtrichter können lokalisierte, gebundene Zustände auftreten ("Coulomb-zustände"). Zunächst wird durch eine elementare quantenmechanische Rechnung gezeigt, daß im Coulombpotential der SiO_x -Ausscheidungen lokalisierte, gebundene Zustände möglich sind (Abschn. 7.7.1). Einen experimentellen Hinweis auf elektrostatisch gebundene Zustände gibt die Feldabhängigkeit der Aktivierungsenergie bei solchen Zuständen (Abschn. 7.7.2). In Abschn. 7.7.3 wird dargelegt, daß der Donatorcharakter der SiO_x -Ausscheidungen durch die feste positive Oxidladung erklärbar ist.

7.7.1 Berechnung der Grundzustandsenergie der Coulomb-zustände

Im folgenden Abschnitt wird mit Hilfe des Ritz'schen Variationsprinzips /72/ die Grundzustandsenergie eines Elektrons im Potential einer mehrfach positiv geladenen, ausgedehnten Ausscheidung berechnet. Beim Ritz'schen Verfahren wird eine als plausibel angenommene Wellenfunktion $\Psi(\alpha)$ mit einem Variationsparameter α vorgegeben. Die Wellenfunktion $\Psi(\alpha)$ wird in die Schrödingergleichung eingesetzt und der Parameter α solange variiert, bis die Energie

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

unter der Nebenbedingung

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$$

minimal wird. Die minimale Energie ist bei der gewählten Ausgangsfunktion $\Psi(\alpha)$ die bestmögliche Approximation an die tatsächliche Grundzustandsenergie.

Für die Variationsrechnung werden die folgenden vereinfachenden Annahmen eingesetzt:

- (i) Die Ausscheidung ist kugelförmig mit kugelsymmetrischer Ladungsverteilung.
- (ii) Ein Elektron hat keine Aufenthaltswahrscheinlichkeit ($\Psi=0$) innerhalb der Ausscheidung.
- (iii) Das Coulombpotential ist nicht abgeschirmt.

Die Annahme (i) besagt, daß die Potentialverteilung kugelsymmetrisch ist. Bei einer kugelsymmetrischen potentiellen Energie kann die Schrödingergleichung in Winkel- und Radialteile separiert werden. Die Wellenfunktion zerfällt in Kugelflächen- und Radialfunktion. Die Energieeigenwerte sind durch den Radialteil des Hamiltonoperators H_r und die Radialfunktion Ψ_r gegeben /72/.

Die Annahme (ii) bedeutet, daß die Ausscheidung für Elektronen eine unendlich hohe Potentialbarriere bildet. Diese Näherung sollte im vorliegenden Fall gut erfüllt sein, da die Potentialbarriere zwischen den Leitungsbandkanten von Si und SiO_2 mit 3.2eV /62, 73/ groß ist.

Die Bedingung (iii) besagt, daß in der Umgebung der Ausscheidung keine freien Ladungsträger vorhanden sind, die das Coulombpotential abschirmen können. Die Bedingung (iii) nimmt Bezug auf eine Ausscheidung in der Raumladungszone mit nur einem gebundenen Elektron. Dieser Fall entspricht den experimentellen Verhältnissen bei der Emission des tiefsten gebundenen Coulombzustandes, solange

Einflüsse des elektrischen Feldes vernachlässigt werden können.

Mit den Bedingungen (i) bis (iii) ergibt sich der Potentialverlauf zu:

$$V(r) = \begin{cases} -\infty & \text{für } r < R_p \\ eZ_p/4\pi\epsilon r & \text{für } r > R_p \end{cases} \quad (7.1)$$

Dabei ist R_p der Ausscheidungsdurchmesser und Z_p die Anzahl der festen positiven Ladungen auf der Ausscheidung, die nicht durch negative Ladungen in den Grenzflächenzuständen kompensiert werden. Falls die Grenzflächenzustände, z.B. durch eine Wasserstoffbehandlung, vollständig abgesättigt sind, entspricht Z_p der Gesamtzahl positiver Ladungen pro Ausscheidung.

Die Variationsrechnung wird mit der folgenden Radialfunktion durchgeführt:

$$\psi_r = \begin{cases} 0 & \text{für } r < R_p \\ A(r-R_p)\exp(-\alpha r) & \text{für } r > R_p \end{cases} \quad (7.2)$$

Dabei ist A der Normierungsfaktor und α der Variationsparameter. Die Terme $(r-R_p)$ bzw. $\exp(-\alpha r)$ bewirken, daß die Wellenfunktion für $r \rightarrow R_p$ bzw. $r \rightarrow \infty$ gegen Null geht. Die zur Rechnung verwendeten Gleichungen sind im Anhang am Ende dieses Abschnitts aufgeführt.

Ergebnisse der Variationsrechnung sind in Abb. 7.2 und 7.3 gezeigt. Die Abb. 7.2 dient zur Veranschaulichung der durchgeführten Rechnungen. Dargestellt sind der Verlauf der potentiellen Energie und der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons im Grundzustand $|r\psi|^2$ als Funktion von r sowie die Grundzustandsenergie E_{GS} für den Fall

$Z_p=10$ und $R_p=25\text{\AA}$.

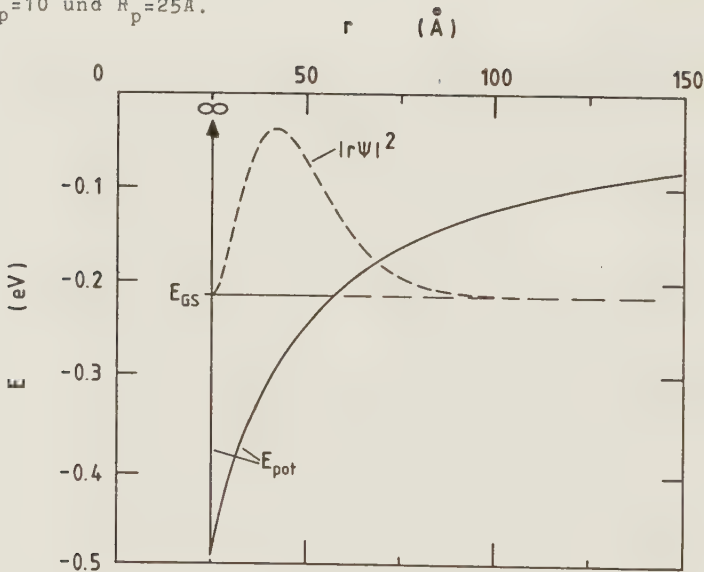


Abb. 7.2 Berechnete Werte der Grundzustandsenergie E_{GS} und des Verlaufs von potentieller Energie E_{pot} und Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit $|r\Psi|^2$ als Funktion des Ortes für die Ausscheidungsparameter $Z_p=10$, $R_p=25\text{\AA}$. Die Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit (gestrichelte Linie) ist in willkürlichen Einheiten aufgetragen.

Die Abb. 7.3 zeigt die Grundzustandsenergie E_{GS} als Funktion des Ausscheidungsdurchmessers $D_p=2R_p$. Parameter ist die Zahl positiver Ladungen pro Ausscheidung Z_p . Der Wertebereich des Ausscheidungsdurchmessers entspricht dem erwarteten Wertebereich /68/ nach einer einstufigen 650°C Temperung; der Wertebereich von Z_p orientiert sich an der Zahl der pro Ausscheidung erzeugten ND-Elektronen (s. Abschn. 7.5). Beispiele für die maximale Tiefe des Coulombtrichters $-e\cdot V$ ($r=R_p$) nach (7.1) sind:

für $Z_p = 10$: $-0,49 \text{ eV}$ ($D_p=50\text{\AA}$), $-0,25 \text{ eV}$ ($D_p=100\text{\AA}$)
 und für $Z_p = 5$: $-0,25 \text{ eV}$ ("), $-0,12 \text{ eV}$ (")

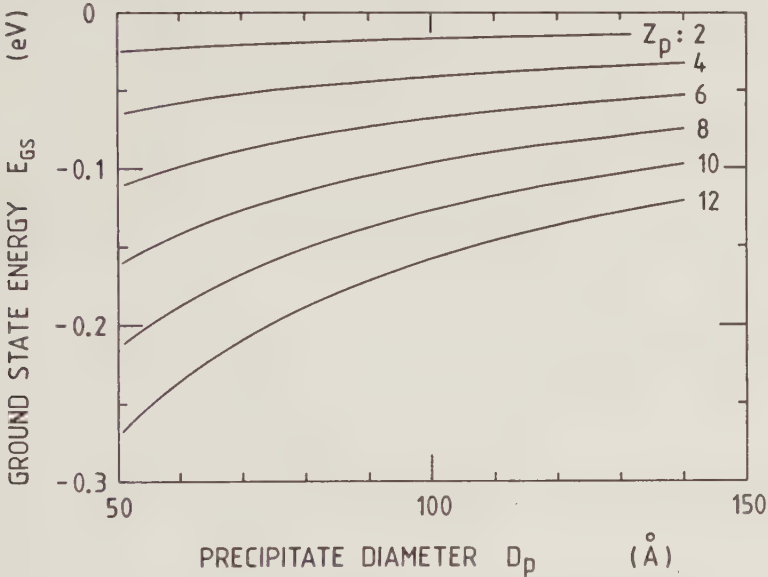


Abb. 7.3 Berechnete Grundzustandsenergie E_{GS} der Coulombzustände als Funktion des Ausscheidungsdurchmessers D_p . Parameter ist die Zahl positiver Ladungen pro Ausscheidung Z_p . Der Wertebereich von D_p und Z_p orientiert sich an den Ausscheidungsparametern bei $T_A=650^\circ\text{C}$.

Ein wesentliches Resultat der Variationsrechnung ist, daß der Grundzustand eine negative Energie aufweist. Durch die theoretische Betrachtung wird somit bestätigt, daß im positiven Coulombpotential der Ausscheidung gebundene lokalisierte Zustände möglich sind. Der Grundzustand zeigt eine deutliche Nullpunktenergie, d.h. er ist flacher als die maximale Tiefe des Coulombtrichters (Beispiele

für das Verhältnis von $E_{GS}/e \cdot V$ ($r=R_{p_0}$) für $Z_p=10:0,215\text{eV}/0,49\text{eV}$ ($D_p=50 \text{ \AA}$) und $0,13\text{eV}/0,25\text{eV}$ ($D_p=100 \text{ \AA}$). Die Bindungsenergie des Grundzustandes nimmt mit der Anzahl positiver Ladungen pro Ausscheidung zu (Abb. 7.3). Mit wachsendem Ausscheidungs-durchmesser wird der Grundzustand schwächer gebunden. Die Abb. 7.3 zeigt, daß die Variation von D_p und Z_p zu einem Kontinuum von Bindungsenergien führt. Auf Grund statistischer Schwankungen in der Ausscheidungsgröße und in der Zahl positiver Ladungen pro Ausscheidung ist auch für die gebundenen Coulombzustände eine kontinuierliche Energieverteilung zu erwarten.

Die größten Werte für die Bindungsenergie, die auf Grund der Ausscheidungsparameter nach Abschn. 7.5 zu erwarten sind, liegen im Bereich $0,25\text{eV}$ bis $0,3\text{eV}$. Diese Energie-werte entsprechen etwa dem energetischen Abstand vom Leitungsband, bis zu dem nach einer Wasserstoffbehandlung noch kontinuierliche ND-Zustände meßbar sind (s. Abb. 6.5). Diese Übereinstimmung ist ein Hinweis, daß es sich bei den Restzuständen nach der Wasserstoffbehandlung um gebundene Coulombzustände handelt. Diese Interpretation würde auch in einfacher Weise erklären, weshalb die ND-Zustände mit $E_c - E < 0,25 \text{ eV}$ durch die Wasserstoffbe-handlung nicht reduziert werden. Da die Coulombzustände von der festen positiven Oxidladung verursacht werden, ist in Analogie zur planaren MOS-Struktur zu erwarten, daß diese wie die Oxidladung durch eine Wasserstoffbe-handlung nicht oder nur wenig reduziert werden.

Anhang zu Abschn. 7.7.1: Gleichungen zur Berechnung
der Grundzustandsenergie der Coulombzustände

Mit dem Potential aus (7.1) und der Wellenfunktion aus
(7.2) ist die Grundzustandsenergie gegeben durch:

$$E_{GS} = \langle \Psi_r | H_r | \Psi_r \rangle =$$

$$= A^2 \int_{R_p}^{\infty} (r - R_p) \exp(-\alpha r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m^* r^2} - \frac{Zpe^2}{4\pi\epsilon r} \right] (r - R_p) \exp(-\alpha r) r^2 dr$$

mit:

$$A^2 = 1 / \int_{R_p}^{\infty} [(r - R_p) \exp(-\alpha r)]^2 r^2 dr \quad (A1)$$

wobei der Variationsparameter α bestimmt wird durch

$$dE_{GS}/d\alpha = 0. \quad (A2)$$

Gl. A2 wurde nach Vollzug der Differentiation und Ordnen
nach Potenzen von r numerisch integriert. Die größte
Bindungsenergie ergibt sich für $l=0$. Dafür lautet ein
analytischer Ausdruck

$$E_{GS} = \hbar^2 / 2m^* \cdot (Z_1/Z_2) \quad (A3)$$

mit:

$$Z_1 = R_p^2 \alpha^4 + R_p \alpha^3 + (1 - R_p z_0) \alpha^2 - 3z_0 \alpha / 2$$

$$Z_2 = R_p^2 \alpha^2 + 3R_p \alpha + 3$$

$$z_0 = 2m^* Z_p e^2 / 4\pi\epsilon\hbar$$

Der Variationsparameter α ist durch die Nullstellen
des folgenden Polynoms gegeben:

$$0 = -9z_o + (12 - 12z_o R_p) \alpha + (24R_p - 3z_o R_p^2) \alpha^2 + 36R_p^2 \alpha^3 + 20R_p^3 \alpha^4 + 4R_p^4 \alpha^5 \quad (A4)$$

Die Nullstellen des Polynoms wurden numerisch bestimmt. Durch Variation von α in (A3) wurde überprüft, ob der durch (A4) bestimmte Variationsparameter zu einem Energieminimum gehört.

7.7.2 Feldabhängigkeit der Coulombzustände

Die Aktivierungsenergie eines Elektrons, das im räumlich ausgedehnten Coulombpotential eines positiven Zentrums gebunden ist, wird durch ein angelegtes äußeres elektrisches Feld reduziert (Frenkel-Poole-Effekt /28,34/). Die Ursache dieser Feldabhängigkeit bei Coulombzuständen wird schematisch in Abb. 7.4 veranschaulicht. Der Potentialverlauf ohne äußeres elektrisches Feld ist durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes F wird der Potentialverlauf so verändert, daß die Potentialbarriere um einen Betrag ΔE abgesenkt wird. Die Aktivierungsenergie eines im Coulombpotential gebundenen Zustandes erscheint gegenüber dem feldfreien Fall um den Betrag ΔE erniedrigt.

Zum Vergleich mit dem Experiment wird zunächst die Größenordnung von ΔE abgeschätzt. Dazu wird wieder von einer kugelförmigen Ausscheidung ausgegangen. In diesem Fall gilt für den Potentialverlauf $V(r)$ außerhalb der Ausscheidung ($z = |r| \cdot \cos \theta$):

$$-eV(r) = -e^2 z_p / 4\pi \epsilon r - eFr \cos \theta \quad (7.3)$$

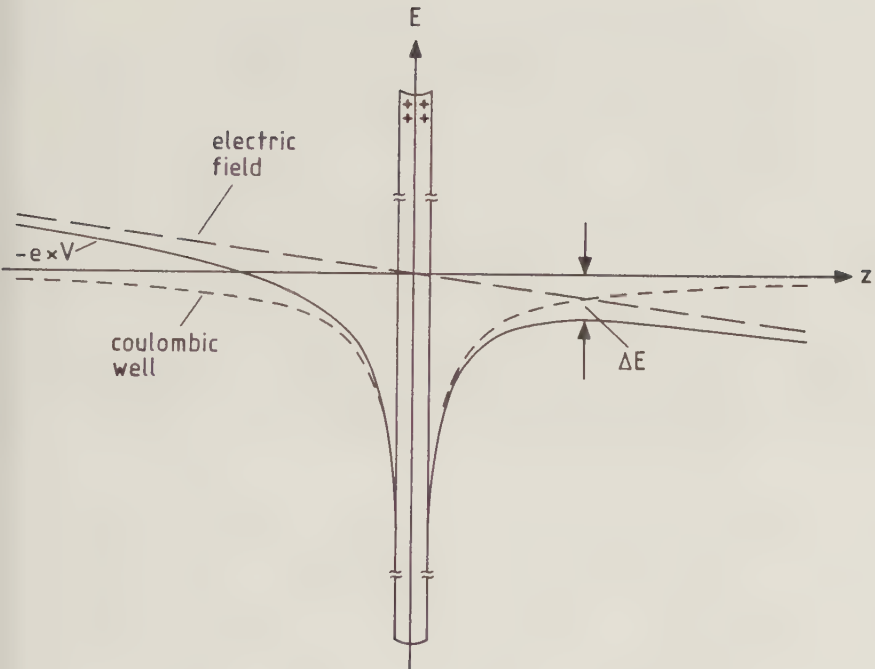


Abb. 7.4 Schematische Darstellung der Bandverbiegung in der Umgebung einer geladenen Ausscheidung zur Veranschaulichung der elektrischen Feldabhängigkeit der Aktivierungsenergie. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die potentielle Energie im elektrischen Feld und im Coulombpotential. Die durchgezogene Kurve gibt die resultierende Bandverbiegung wieder. Durch das elektrische Feld wird die Aktivierungsenergie um den Betrag ΔE abgesenkt.

In Richtung $\cos\theta = 1$ hat der Potentialverlauf ein Maximum bei $r_{\max} = (eZ_p / 4\pi\epsilon F)^{1/2}$. Die Energieabsenkung $\Delta E = eV(r_{\max})$ bei $r_{\max}$ beträgt relativ zum feldfreien Fall nach (7.3):

$$\Delta E = (e^3 Z_p^3 F / \pi \epsilon)^{1/2} \quad (7.4)$$

Die Gl. (7.4) zeigt, daß wegen $Z_p > 1$ insbesondere der Grundzustand einer mehrfach positiv geladenen Ausscheidung eine starke Feldabhängigkeit erwarten läßt. Für die beiden elektrischen Feldstärken $4 \times 10^4 \text{ V/cm}$ bzw. $5 \times 10^3 \text{ V/cm}$, die bei den durchgeführten DLTS Messungen jeweils im Bereich der hohen bzw. niedrigen Feldstärke liegen, werden für den Grundzustand mit (7.4) die folgenden Werte für die Energieabsenkung ΔE abgeschätzt:

a) $F = 4 \times 10^4 \text{ V/cm}$

$Z_p = 5: \quad \Delta E = 0,10 \text{ eV}$

$Z_p = 10: \quad \Delta E = 0,14 \text{ eV}$

b) $F = 5 \times 10^3 \text{ V/cm}$

$Z_p = 5: \quad \Delta E = 0,03 \text{ eV}$

$Z_p = 10: \quad \Delta E = 0,04 \text{ eV}$

Nach dieser Abschätzung ist für die DDLTS Messungen beim Übergang von der geringen zur hohen Feldstärke eine Energieabsenkung des Grundzustandes im Bereich von ca. 0,07 eV bis 0,10 eV zu erwarten.

Für die Restzustände nach einer Wasserstoffbehandlung wurde die Feldabhängigkeit der Aktivierungsenergie experimentell überprüft. Das experimentelle Ergebnis wurde an Hand der Kurven (a) und (b) in Abb. 6.6 gezeigt. Um Effekte durch ein Tiefenprofil auszuschließen, wurden die Kurven (a) und (b) mit denselben, konstant gehaltenen DDLTS-

Füllimpulsspannungen, d.h. im gleichen Volumenelement aufgenommen. Somit wurde gewährleistet, daß beide Kurven dieselbe Zustandsdichteverteilung wiedergeben und Unterschiede zwischen den Kurven allein durch das elektrische Feld bedingt sind. Bei der mit größerer Feldstärke aufgenommenen Kurve (a) wurde eine Energieabsenkung festgestellt. Im Energiebereich, in dem bei geringem elektrischem Feld die tiefsten gebundenen Zustände erwartet werden (ca. 0,25eV bei der Kurve (b) in Abb. 6.6), beträgt die Energieabsenkung 0,06eV bis 0,08eV. Ein Vergleich zwischen diesen experimentellen Werten und den oben für die Energieabsenkung des Grundzustandes abgeschätzten Werten von ca. 0,07-0,10eV ergibt eine gute Übereinstimmung.

Bei Zuständen mit kleinerer Aktivierungsenergie wird die Energieabsenkung ΔE durch das elektrische Feld geringer (s. Abb. 6.6). Aber noch bei $E_c - E \approx 0,1\text{eV}$ gilt für die Energieabsenkung $\Delta E \geq 0,03\text{eV}$. Eine so starke Feldabhängigkeit der Aktivierungsenergie ist nur für räumlich ausgedehnte Zustände nicht aber für Zustände, die direkt von gestörten Bindungen an der Grenzfläche herrühren, zu erwarten. Die starke Feldabhängigkeit der Restzustände nach der Wasserstoffbehandlung ist ein deutlicher Hinweis, daß es sich bei diesen Restzuständen um elektrostatisch gebundene Coulombzustände handelt.

7.7.3 Ursprung des Donatorcharakters von SiO_x -Ausscheidungen

Der ND zeigt Donatoreigenschaften. Eine Erklärung für die Donatoreigenschaften der SiO_x -Ausscheidungen liefern die festen positiv geladenen Oxidtraps mit Energien oberhalb der Si-Leitungsbandkante. Auf Grund ihrer energetischen Lage können diese Oxidtraps unter Gleichgewichtsbedingungen nicht durch Leitungselektronen besetzt und damit nicht

neutralisiert werden. Wegen der Ladungsneutralität im Halbleiter muß die feste positive Ladung durch freie oder elektrostatisch an die Ausscheidung gebundene Elektronen aus dem Si-Leitungsband kompensiert werden. Die Neutralitätsbedingung liefert die folgende Beziehung für die Konzentration freier Elektronen n im Halbleiter:

$$n = N_{\text{fix}}^+ + N_{\text{di}}^+ - N_{\text{ai}}^- + N_{\text{phos}}^+ - N_{\text{comp}}^- - n_{\text{b}}^- \quad (7.5)$$

N_{fix}^+ , N_{di}^+ , N_{ai}^- , N_{phos}^+ , N_{comp}^- , n_{b}^- bezeichnen hierbei die Konzentration der festen positiven Oxidladung, der Grenzflächenzustände mit Donatorcharakter, der Grenzflächenzustände mit Akzeptorcharakter, der Phosphorgrunddotierung, der Kompensation und der elektrostatisch an die Ausscheidung gebundenen Elektronen. Im Bereich der Raumtemperatur kann die Konzentration elektrostatisch gebundener Elektronen in der Regel vernachlässigt werden, da das Fermi-niveau nahe oder unterhalb des tiefsten gebundenen Zustandes ($\approx 0,25\text{eV}$) liegt (für eine typische Dotierung von $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ bei 300K: $E_{\text{c}} - E_{\text{F}} = 0,26\text{eV}$).

Die Gleichung (7.5) zeigt, daß der Donatorcharakter der SiO_x -Ausscheidungen von der festen positiven Oxidladung N_{fix}^+ und/oder von donatorartigen Grenzflächenzuständen mit $N_{\text{di}}^+ > N_{\text{ai}}^-$ herrühren kann. Ein Vergleich der DLTS- und Hallmessungen an Probe AII/96h läßt eine mögliche Erklärung des Donatorcharakters auf der Basis donatorartiger Grenzflächenzustände wenig wahrscheinlich erscheinen. Mit DLTS wurde nach der Wasserstoffbehandlung bei Probe AII/96h eine Abnahme der Grenzflächenzustandsdichte festgestellt; die Hallmessung zeigt, daß die Konzentration freier Elektronen bei Raumtemperatur zugenommen hat. Obwohl der Fall $N_{\text{di}}^+ > N_{\text{ai}}^-$ nicht ausgeschlossen werden kann, erscheint es auf Grund dieses Ergebnisses wahrscheinlich, daß die feste positive Oxidladung den Donatorcharakter des ND verursacht.

7.8 Energieverteilung der ND-Traps in Abhängigkeit der Prozeßparameter

Nach der ND-Erzeugung bei 650°C ist die Konzentration freier ND-Elektronen bei Raumtemperatur (Gruppe A: $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) von der gleichen Größenordnung wie die Konzentration der ND-Traps zwischen 0,07eV und 0,3eV (Tab.3). Wenn die Donatoraktivität der SiO_x -Ausscheidungen vorwiegend von der festen positiven Oxidladung herrührt, sollte der überwiegende Anteil der ND-Traps im Energiebereich $E_c - E < 0,3\text{eV}$ durch Coulombzustände verursacht werden. Diese Vermutung wird unterstützt durch den Befund, daß nach der Wasserstoffbehandlung (Abb. 6.5) noch eine hohe Konzentration von ND-Traps mit $E_c - E < 0,3\text{eV}$ vorhanden ist, was auf Coulombzustände hinweist.

Auf Grund obiger Überlegungen wird angenommen, daß der starke Anstieg der Zustandsdichte, der in der Energieverteilung des 650°C-ND unterhalb von 0,3eV einsetzt (s. Abb. 6.4b), auf die Existenz von Coulombzuständen zurückzuführen ist. Der Zustandsdichte der eigentlichen Grenzflächenzustände, die nur langsam von der Bandmitte zur Leitungsbandkante hin zunimmt, werden die gebundenen Coulombzustände überlagert, die zu einem steilen Anstieg in der ND-Zustandsdichte führen. Da die Bindungsenergie des Grundzustands eine gewisse Streuung besitzt und zusätzlich schwächer gebundene Coulombzustände auftreten sollten, wird der Anstieg der Zustandsdichte zur Leitungsbandkante hin immer steiler.

Im Fall der Probengruppe A wird der steile Anstieg in der Energieverteilung durch eine auf die 650°C Temperatur folgende 800°C Temperatur näher zur Leitungsbandkante hin verschoben (s. Abb. 6.4b). Daraus wird der Schluß gezogen, daß die Coulombzustände nach der zusätzlichen

800°C Temperung schwächer gebunden sind. Die Bindungsenergie der Coulombzustände nimmt mit der Oxidladung zu und mit der Ausscheidungsgröße ab; somit ist anzunehmen, daß durch die zusätzliche 800°C Temperung die Konzentration kleiner Ausscheidungen mit hoher Oxidladung reduziert wird. Ob diese Reduktion durch Wachstum oder Auflösung der kleinen Ausscheidungen geschieht, kann auf Grund der rein elektrischen Messungen nicht entschieden werden. Eine Verschiebung des Anstiegs in der Energieverteilung zur Leitungsbandkante hin wurde nur bei den Probengruppen A(II, IV), nicht aber bei der Probengruppe C beobachtet (s. CIII/65h u. CV/16h in Abb. 6.3). Bei der Probengruppe AII hat die ND-Bildung nach der 650°C Temperung von 65h bereits einen Sättigungswert erreicht, so daß mit der Bildung neuer Ausscheidungen nicht zu rechnen ist.

Nach der ND Erzeugung bei 800°C steigt die Zustandsdichte relativ gleichmäßig zur Leitungsbandkante hin an. Ein abrupter steiler Anstieg in der Form der Energieverteilung wird nicht beobachtet (s. Abb. 6.4a u. CIV/16h in Abb. 6.3). Daraus wird der Schluß gezogen, daß die Coulombzustände beim 800°C-ND einen geringeren Anteil an der beobachteten Energieverteilung haben als beim 650°C-ND. Eine mögliche Erklärung für diesen Sachverhalt wäre eine reduzierte Bindungsenergie der Coulombzustände bei 800°C-ND. Zustände mit $E_c - E < 0,06\text{eV}$ könnten mit der DLTS Methode nicht mehr nachgewiesen werden. Eine Abschätzung der Grundzustandsenergie ist bei den untersuchten 800°C Proben sehr unsicher, da die Konzentration der ND-Elektronen für eine direkte Messung zu gering ist. Über die Konzentration der festen positiven Oxidladung N_{fix}^+ läßt sich daher nur spekulieren. Nimmt man die Konzentration der ND-Traps zwischen 0,07eV und 0,3eV (Tab. 3) als Maß für N_{fix}^+ und einen Ausscheidungsradius von $200\text{\AA}$ /68/, so ergibt sich für die Probe aus Abb. 6.4a eine Grundzustandsenergie von ca. -0,2eV. Dieser Wert spricht gegen die Annahme einer stark reduzierten

Bindungsenergie, ist aber angesichts der oben genannten Unsicherheiten mit Vorsicht zu bewerten. Eine weitere mögliche Erklärung für den reduzierten Anteil der Coulombzustände beim 800°C-ND ergibt sich aus der unterschiedlichen Größe der Ausscheidungen bei 800°C und 650°C /68/ (s.a. Abschn. 7.2.1). Es ist plausibel, anzunehmen, daß die Konzentration der tiefsten Coulombzustände proportional zur Ausscheidungskonzentration und die Zustandsdichte der eigentlichen Grenzflächenzustände proportional zur gesamten Grenzfläche pro Volumeneinheit ist. Betrachtet man zur Vereinfachung kugelförmige Ausscheidungen vom Radius R_p , so ist bei konstanter Anzahl ausgeschiedener Sauerstoffatome die Ausscheidungsichte proportional zu R_p^{-3} und die gesamte Grenzfläche pro Volumeneinheit proportional zu R_p^{-1} . Damit folgt, daß die Zustandsdichte tiefer Coulombzustände mit wachsender Ausscheidungsgröße stärker abnimmt als die Zustandsdichte der eigentlichen Grenzflächenzustände.

7.9 Trapspektren nach einer 1000°C Temperung

DLTS Spektren von n-Typ Proben nach einer ND-Bildung bei 650°C und anschließender ND-Vernichtung bei 1000°C wurden in Abb. 5.13 gezeigt. Mit der Vernichtung des ND ändert sich auch das charakteristische DLTS Spektrum. Ein kontinuierliches DLTS Spektrum mit zu tiefen Temperaturen ansteigender Signalamplitude wird nach der 1000°C Temperung nicht mehr beobachtet. Im Bereich der Coulombzustände auf der Tieftemperaturseite des Spektrums geht das DLTS Signal gegen Null. Die Ursachen für die Vernichtung der Coulombzustände nach einer 1000°C Temperung können die gleichen sein wie für die Reduktion dieser Zustände nach einer 800°C Temperung und mit der Ausscheidungsichte und -größe zusammenhängen (bei 1000°C können Sauerstoffausscheidungen eine Ausdehnung von mehr als 1000Å erreichen /1,68/.

Mögliche Ursachen für das Verschwinden der Coulombzustände sind eine zu geringe Ausscheidungsichte oder eine zu geringe Bindungsenergie.

Nach der ND-Bildung bei 650°C mit nachfolgender Donatorvernichtung bei 1000°C wurden im DLTS-Spektrum eine breite Struktur mit einem Maximum bei 170K und zwei diskrete Niveaus mit $E_c - E_T = 0,55\text{eV}$ und $E_c - E_T = 0,23\text{eV}$ beobachtet. Das Niveau bei 0,55eV konnte bei der Probe CIV/16h bereits nach einer 800°C Temperung beobachtet werden (Abb.5.11). Die beiden diskreten Niveaus sind nicht an eine vorangehende Bildung des ND gebunden. Das zeigen die Proben der Gruppe C, die ohne Vortemperung oder nach einer 470°C Vortemperung bei 1000°C getempert wurden (das DLTS Spektrum der vortemperten Probe ist in Abb. 5.14a gezeigt). Auch bei diesen Proben werden die Niveaus bei 0,23 und 0,55eV festgestellt. Daneben erscheint noch ein drittes diskretes Niveau bei 0,35eV. Dieses dritte Niveau könnte in den Proben nach der ND-Bildung und -vernichtung ebenfalls vorhanden sein; es wäre dort durch die breite Struktur bei 170K verdeckt, da die Temperaturposition des 0,35eV Peaks nur 10K neben dem Maximum der breiten Struktur liegt.

Über die Herkunft der drei diskreten Niveaus bei

$$E_c - E_T = 0,23\text{eV}$$

$$E_c - E_T = 0,35\text{eV}$$

$$E_c - E_T = 0,55\text{eV}$$

kann keine gesicherte Aussage gemacht werden. Prinzipiell kommen als Ursache für die drei Niveaus von der Ausscheidungs-grenzfläche herrührende Defekte, prozeßinduzierte extrinsische Verunreinigungen oder intrinsische Defekte in Frage.

Diese drei Möglichkeiten werden im folgenden diskutiert.

Defekte, die von der Ausscheidungsgrenzfläche herrühren, können im Gegensatz zu Grenzflächenzuständen an planaren MOS Strukturen durch DLTS Messungen nicht von "normalen" Volumenzuständen unterschieden werden. Diskrete Trapzustände an der Oberfläche von Ausscheidungen wären ebenso wie elektrisch aktive Punktdefekte statistisch im Kristallvolumen verteilt. Es gibt jedoch keinen konkreten Hinweis, der im Falle der drei diskreten Niveaus für eine Lokalisierung an der Grenzfläche spricht. Das einzige diskrete Niveau, das in der oberen Hälfte der Bandlücke an der planaren Si-SiO₂ Grenzfläche beobachtet wird, liegt ca. 0,25eV unterhalb der Leitungsbandkante. Dieses diskrete Niveau wird vom "trivalent silicon defect" (dangling bond) erzeugt /74/. Mit der Aktivierungsenergie des "dangling bond" stimmt keines der drei beobachteten Niveaus überein.

Eine Erklärung der drei Niveaus durch prozeßinduzierte, elektrisch aktive Verunreinigungen erscheint ebenfalls nicht wahrscheinlich, da die drei Niveaus in verschiedenen Materialien und auch in einer unabhängig getemperten, von H.C. Alt zur Verfügung gestellten Probe (Abb. 5.14b) beobachtet wurden.

Als Ursache der drei diskreten Niveaus sind intrinsische Defekte möglich. Im Fall der beiden Niveaus bei 0,23eV und 0,55eV weist der Vergleich mit MOS Strukturen darauf hin, daß diese Niveaus als Folge der Sauerstoffausscheidung gebildet werden. Volumenzustände mit $E_C - E_T \approx 0,5\text{eV}$ werden häufig nach der Oxidation bei planaren MOS Strukturen beobachtet /59,75,76/; diese Volumenzustände werden durch die Oxidation induzierten, intrinsischen Defekten zugeschrieben.

Über die Bildung eines Volumenzustandes mit $E_C - E_T = 0,23\text{eV}$ während der Oxidation wird in Ref. /75/ berichtet.

In den p-Typ Proben wird nach einer 1000°C Temperung ein diskretes Niveau bei $E_T - E_V = 0,31\text{eV}$ beobachtet. Dieses Niveau könnte ebenfalls auf einen Volumenzustand zurückzuführen sein. Bei diesem Niveau bietet sich aber auch die Interpretation an, daß es von Zuständen an der Ausscheidungs-oberfläche herrührt, da es in seiner energetischen Lage mit dem 1. Ladungszustand des "dangling bond" bei $E_T - E_V \approx 0,3\text{eV}$ übereinstimmt. Der "dangling bond" wurde durch ESR identifiziert /77/. Er bildet zwei charakteristische Peaks in der Energieverteilung von Grenzflächenzuständen an MOS Strukturen, und zwar bei $E_T - E_V \approx 0,3\text{eV}$ und bei $E_C - E_T \approx 0,25\text{eV}$ /74/. Das eine Niveau mit $E_C - E_T \approx 0,25\text{eV}$ läge ebenso wie das oben besprochene Niveau mit $E_C - E_T = 0,35\text{eV}$ im Bereich der breiten Struktur, die im DLTS Spektrum der n-Typ Proben bei ca. 170K beobachtet wird. Die Beobachtung von Zuständen bei $E_C - E_T \approx 0,25\text{eV}$ spricht eher für die Interpretation des Niveaus bei $E_T - E_V = 0,31\text{eV}$ als "dangling bond". Gegen diese Interpretation spricht allerdings die Schärfe des Peaks bei $E_T - E_V = 0,31\text{eV}$. Für den "dangling bond" würde man eine breitere peakförmige Struktur erwarten /74/.

8. Thermische Donatoren und Stickstoff-dotierte Proben

8.1 Thermische Donatoren

Thermische Donatoren wurden in den ungetemperten oder vorgetemperten Ausgangsmaterialien beobachtet. Der TD wurde in dieser Arbeit nicht näher untersucht. Im Rahmen der Wasserstoffbehandlung des ND wurde lediglich das Verhalten des TD auf eine Wasserstoffbehandlung erstmals überprüft. Im folgenden Abschnitt wird zunächst gezeigt, daß die DLTS Spektren des TD in den Ausgangsmaterialien mit den aus der Literatur bekannten Daten übereinstimmen. Anschließend wird das Ergebnis der Wasserstoffbehandlung diskutiert.

Der TD gehört zu den am intensivsten untersuchten Kristalldefekten in Silizium (eine ausführliche Zusammenstellung der Literatur findet man in Ref /7/). Neuere Infrarotuntersuchungen /8,9/ zeigen, daß der TD wenigstens neun verschiedene Doppeldonatorspezies bildet. Man findet Ionisierungsenergien zwischen 0,069eV (TD1) und 0,053eV (TD9) für die erste und zwischen 0,156eV (TD1) und 0,128eV (TD6) für die zweite Ionisierungsstufe. Während einer Temperaturbehandlung im Bereich um 450°C werden die neun Doppeldonatorspezies zeitlich nacheinander gebildet; mit fortschreitender Temperzeit werden TD's mit abnehmender Bindungsenergie erzeugt während gleichzeitig die Konzentration der bestehenden TD's größerer Bindungsenergie zurückgeht. Die einzelnen Donatorspezies (energetischer Abstand ca. 2 bzw. 4meV für die 1. bzw. 2. Ionisierungsstufe) können in den DLTS Messungen nicht aufgelöst werden, so daß der TD-Peak einen integralen Mittelwert darstellt. In DLTS Messungen zeigt der TD einen Frenkel-Poole Effekt. Für die zweite Ionisierungsstufe findet man eine Energieabsenkung durch das elektrische Feld von $\Delta E \approx 1 \times 10^{-4} F^{1/2} \text{ eV} / 12/$ (z.B. 0,02eV für $F = 4 \times 10^4 \text{ V/cm}$). Die mit DLTS gemessenen Aktivierungsenergien sind wegen des Frenkel-Poole Effekts

des TD generell kleiner als die optischen Werte für die zweite Ionisierungsstufe. Dies wurde auch bei den DLTS Messungen an den Ausgangsmaterialien bestätigt (s.Abschn. 5.1). In Übereinstimmung mit der Literatur /8, 10, 11/ ist die Erniedrigung der Aktivierungsenergie, die nach einer 30h bzw. 26h Vortemperung bei 470°C bzw. 500°C beobachtet wurde.

Im Falle des Ausgangsmaterials C werden im ungetemperten Zustand drei verschiedene Niveaus bei 60K, 70K und 80K beobachtet (s.Abb. 5.1). Davon ist möglicherweise nur das Niveau bei 60K auf den TD zurückzuführen. Vom TD ist bekannt, daß er sich bei 650°C in kurzer Zeit (Größenordnung Minuten) vollständig vernichten läßt /6, 19', 78/. Die Niveaus bei 70K und 80K hingegen überstehen eine 650°C Temperung von 65h Dauer.

Die mikroskopische Struktur des TD ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Zur mikroskopischen Struktur des TD existiert eine große Anzahl unterschiedlicher Modelle (eine Zusammenstellung verschiedener TD Modelle mit Erläuterung findet man in Ref. /8/). Anlaß für die Wasserstoffbehandlung war ein aktuelles und stark diskutiertes TD-Modell, das von Ourmazd et al. (OBS-Modell) vorgeschlagen wurde /79/. Im OBS-Modell rührt die elektrische Aktivität des TD Komplexes von einem Si-Atom her, das durch (wahrscheinlich mindestens 5) O_i -Atome von seinem substitutionellen Platz auf eine interstitielle Position verdrängt wird. Die verschiedenen TD-Spezies werden durch eine unterschiedliche Anzahl von O_i -Atomen im Komplex erklärt. Das verdrängte Si-Atom ist nur an zwei O_i -Atome gebunden und weist daher zwei ungepaarte Elektronen bzw. zwei nicht abgesättigte Bindungen auf. Auf Grund der beiden nicht abgesättigten Bindungen wirkt das Si-Atom als

Doppeldonator. Da sich nicht abgesättigte Si-Bindungen durch Wasserstoff absättigen lassen, wäre ähnlich wie bei Grenzflächenzuständen an MOS-Strukturen eine Reduktion der TD-Konzentration nach einer Wasserstoffbehandlung zu erwarten. (Mit der Einschränkung, daß an der Grenzfläche sp^3 hybridisiertes Si abgesättigt wird, das verdrängte Si-Atom aber eine andere Hybridisierung aufweisen kann). Experimentell wurde nach der Wasserstoffbehandlung eine Reduktion der TD-Konzentration um einen Faktor 3 beobachtet (s. Abschn. 5.1). Die TD-Konzentration läßt sich durch eine Wasserstoffbehandlung verringern. Verglichen mit der Wasserstoffbehandlung von Grenzflächenzuständen, die eine Reduktion der Zustandsdichte um ca. 2 Größenordnungen ergibt, ist die Reduktion der TD-Konzentration jedoch gering. Dieses Ergebnis läßt keine Aussage über das OBS-Modell zu.

8.2 Stickstoff-dotierte Proben

Als Alternative zum Sauerstoff wurde versucht, an Stickstoff-dotierten Proben die elektrischen Eigenschaften der SiO_x -Ausscheidungen an Si_3N_4 -Ausscheidungen nachzuvollziehen. Ähnlich wie SiO_2 (Bandlücke 9eV) zeigt Si_3N_4 (Bandlücke 5eV /25, 62/) auf Si eine Raumladung im Nitrit und eine kontinuierliche Energieverteilung von Grenzflächenzuständen /58/. Sauerstoff und Stickstoff unterscheiden sich jedoch in ihrer Löslichkeit in Silizium; die Löslichkeit von Stickstoff am Si-Schmelzpunkt ($4,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) ist um ca. 3 Größenordnungen geringer als die von Sauerstoff ($3,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) /42/. Die maximal erreichbare Volumenkonzentration an Stickstoff ist daher um ca. 3 Größenordnungen unterhalb der von Sauerstoff.

Ein kontinuierliches DLTS Spektrum von Si_3N_4 -Ausscheidungen konnte nicht beobachtet werden. Möglicherweise haben sich in den untersuchten Stickstoff-dotierten Proben

keine oder nur wenige Si_3N_4 -Ausscheidungen gebildet. Die Stickstoffkonzentration der Proben liegt unterhalb der Löslichkeitsgrenze am Schmelzpunkt. Die Löslichkeit von Stickstoff bei 800°C ist derzeit nicht bekannt. Möglicherweise war die Übersättigung mit Stickstoff zu gering, um Ausscheidungen zu erzeugen oder die Annealtemperatur und -zeit waren für eine Ausscheidungsbildung ungünstig gewählt. Es ist auch möglich, daß sich Si_3N_4 Ausscheidungen gebildet haben, deren Konzentration aber zu niedrig war, um elektrisch nachgewiesen zu werden. Auf Grund der unterschiedlichen Volumenkonzentration von Stickstoff und Sauerstoff wäre im Falle der Si_3N_4 -Ausscheidungen eine Trapkonzentration von ungefähr 3 Größenordnungen unterhalb der Trapkonzentration von SiO_x -Ausscheidungen zu erwarten. Im Vergleich zu der Probengruppe AII ($D_{\text{BT}} \leq 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$) ist eine Trapkonzentration von $D_{\text{BT}} \leq 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ nachweisbar. Im Vergleich zu den ohne 650°C -Vortemperung bei 800°C getemperten Proben der Gruppe C mit $D_{\text{BT}} < 1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ führt eine Reduktion um 10^3 auf Werte von $D_{\text{BT}} < 1,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$, die nicht mehr nachgewiesen werden können. Ein kontinuierliches Spektrum von Si_3N_4 -Ausscheidungen ist mit den zur Verfügung stehenden Materialien nicht erreicht worden.

9. Folgerungen

Auf der Basis dieser Arbeit ergeben sich die nachfolgend aufgeführten Folgerungen.

- (i) Es konnte in dieser Arbeit auf Grund der experimentellen Möglichkeiten nur indirekt (Rückgang der interstitiellen Sauerstoffkonzentration) auf Sauerstoffausscheidungen geschlossen werden. Hier sind weitergehende Untersuchungen erforderlich. Insbesondere sind TEM Messungen an den elektrisch untersuchten Proben zweckmäßig, da über die Ausscheidungsgröße und -dichte nur Vermutungen angestellt werden konnten.
- (ii) Bei der Dotierung mit Clustern wie den SiO_x -Ausscheidungen sind mehrere Ladungen auf einem Zentrum konzentriert. Es erhebt sich die Frage, bis zu wievielen Ladungen pro Zentrum noch eine angenähert homogene Ladungsträgerverteilung vorliegt. Diese Frage wird unten für eine reine Clusterdotierung (d.h. ohne zusätzliche Grunddotierung und mit abgesättigten eigentlichen Grenzflächenzuständen) untersucht.
- (iii) Die Dotierung mit Clustern bietet für die Anwendung die interessante Möglichkeit der Heterodotierung. Heterodotiertes Material ist von den (AlGa)As-GaAs Übergittern bekannt und zeichnet sich durch eine hohe Beweglichkeit und Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen aus. Es wird unten kurz das Prinzip der Heterodotierung erläutert und anschließend untersucht, unter welchen Bedingungen bei der Dotierung mit SiO_x -Ausscheidungen eine Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen möglich ist.

Homogenität der Ladungsträgerverteilung bei der Dotierung mit SiO_x -Ausscheidungen

Für eine räumlich homogene Ladungsträgerverteilung muß die Elektronendichte zwischen den Ausscheidungen annähernd gleichmäßig verteilt sein. Das bedeutet, daß der mittlere Abstand zwischen zwei Ausscheidungen von der gleichen Größenordnung oder kleiner als die Debyelänge sein muß.

Der mittlere Abstand zwischen zwei Ausscheidungen $d_{p,m}$ ist durch die Ausscheidungsichte N_p gegeben ($d_{p,m} = (N_p)^{-1/3}$). Beispiele für das Verhältnis von $d_{p,m}$ und N_p sind:

$N_p =$	$d_{p,m} =$	$N_p =$	$d_{p,m} =$
10^{13} cm^{-3}	4642 Å	10^{15} cm^{-3}	1000 Å
10^{14} cm^{-3}	2154 Å	10^{16} cm^{-3}	464 Å

Solange bei genügend hohen Temperaturen keine Elektronen elektrostatisch gebunden sind, ist die Debyelänge L_D (Gl. 2.5) durch die Zahl der positiven Ladungen pro Ausscheidung Z_p und die Ausscheidungsichte N_p gegeben:

$$L_D = (\epsilon k T / e^2 N_p Z_p)^{1/2}$$

Als Definition für die räumliche Homogenität wird folgende Bedingung aufgestellt: Die Elektronendichte zwischen zwei Ausscheidungen darf höchstens auf $1/e$ (37%) zurückgehen, d.h. $d_{p,m} \leq 2L_D$ bzw:

$$(N_p)^{-1/3} \leq 2 (\epsilon k T / e^2 N_p Z_p)^{1/2} \quad (9.1)$$

Die Ausscheidungsgröße braucht in (9.1) nicht berücksichtigt zu werden, da sie im Vergleich zu dem Ausscheidungsabstand vernachlässigt werden kann. Das Homogenitätskriterium (9.1) liefert eine Obergrenze $Z_{p,max}$ für die Zahl positiver Ladungen pro Ausscheidung

$$Z_{p,max} \leq 4\epsilon kT/e^2 N_p^{-1/3} \quad (9.2)$$

Beispiele für das Verhältnis von $Z_{p,max}$ und N_p bei $T=300K$ sind:

$N_p =$	$Z_{p,max} =$	$N_p =$	$Z_{p,max} =$
10^{13} cm^{-3}	31	10^{15} cm^{-3}	7
10^{14} cm^{-3}	14	10^{16} cm^{-3}	3

Die in Abschn. 7.5 für $N_p = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ abgeschätzte positive Ladung pro Ausscheidung liegt unter dem Wert von $Z_{p,max}$. Die Dotierung mit SiO_x -Ausscheidungen läßt noch eine angenähert homogene Ladungsträgerdichte für die Leitfähigkeit erwarten.

Heterodotierung mit SiO_x -Ausscheidungen

Mit SiO_x -Ausscheidungen wird eine Heterodotierung von Si möglich. Unter dem Begriff Heterodotierung wird verstanden, daß die Dotierzentren nicht im Halbleitermaterial selbst, sondern in einem anderen Material mit anderer Bandstruktur eingebaut sind. Eine Heterodotierung wird bei III-V Halbleitern mit MBE in "Superlattices" eingesetzt. Bei den SiO_x -Ausscheidungen ist sie dreidimensional durch Ausscheidungen gegeben. Bei einer reinen Heterodotierung soll das Si-Substrat außer den Ausscheidungen keine weiteren Dotierzentren enthalten und die Grenzflächenzustände an der Ausscheidungs Oberfläche sollen abgesättigt sein.

Der Effekt der Heterodotierung ist von den (AlGa)As-GaAs Heteroschichtstrukturen (Übergittern) bekannt; die durch Molekularstrahlepitaxie hergestellt werden. Bei den Übergittern folgen dotierte Schichten mit hohem Bandabstand und undotierte Schichten mit niedrigem Bandabstand regelmäßig aufeinander. Durch die räumliche Trennung der Ladungsträger (im Material mit niedrigem Bandabstand) von den Dotierzentren, die als geladene Streuzentren wirken (im Material mit hohem Bandabstand), wird eine hohe Beweglichkeit erreicht.

Analog zu den Supergittern sind im Fall der Si-SiO_x -Heterostrukturen die Leitungselektronen von den Dotierzentren räumlich getrennt. In beiden Fällen liegen die Dotierzentren oberhalb der Leitungsbandkante des Materials mit dem niedrigeren Bandabstand (Si oder GaAs). Wegen der energetischen Lage der Dotierzentren ist ein Ausfrieren der Leitungselektronen in die Dotierzentren nicht möglich. Bei den geschichteten Supergittern bleibt so die Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen erhalten. Die elektrostatische Bindung der Leitungselektronen an die Dotierzentren führt zwar zu einem Gradienten in der Elektronendichte senkrecht zu den Schichten, hat jedoch kein Ausfrieren zur Folge, da die Leitungselektronen parallel zu den Schichten frei beweglich bleiben. Im Fall der Si-SiO_x -Heterostrukturen sind wegen der räumlich isolierten Ausscheidungen lokalisierte Bindungen möglich.

Ausfrieren bei der Heterodotierung mit SiO_x -Ausscheidungen

Im Falle der Si-SiO_x -Heterostrukturen können Leitungselektronen bei tiefen Temperaturen in gebundenen Zuständen des positiven Coulombpotentials der SiO_x -Ausscheidungen lokalisiert werden. Die Elektronen frieren wie in Störstellen

aus und tragen nicht mehr zur Leitfähigkeit bei. Im folgenden wird untersucht, unter welchen Bedingungen sich dieses Ausfrieren unterdrücken läßt. Ein Ausfrieren wird vermieden, wenn die Elektronenverteilungen verschiedener Ausscheidungen überlappen. Es wird daher nach Kriterien gesucht, wann die Überlappung der Elektronenverteilungen eintritt. Eine solche Überlappung läßt sich sicher nicht mit dem Grundzustand erreichen; für ein Elektron im Grundzustand mit der Wellenfunktion aus Abschn. 7.7.1 ist für $Z_p=10$ und $R_p=25\text{\AA}$ das Aufenthaltswahrscheinlichkeitsmaximum in einem Abstand von $45\text{\AA}$ vom Ausscheidungszentrum. Um die Ausdehnung der gesamten Elektronenverteilung einer Ausscheidung abzuschätzen, wird das aus der Atomphysik bekannte statistische Modell von Thomas und Fermi /80,82/ mit der Modifikation von Fermi und Amaldi /81,82/ benutzt.

Im statistischen Modell von Thomas und Fermi werden die Elektronen des Systems als ein entartetes Elektronengas am absoluten Nullpunkt der Temperatur betrachtet. Die Ladung der Elektronen ist kontinuierlich im Potential eines positiven Zentrums verteilt. Zwischen den Elektronen wird die elektrostatische Wechselwirkung berücksichtigt. Die Potentialverteilung bzw. die Dichteverteilung der Elektronen ergibt sich aus der Bedingung, daß die Energie des Gesamtsystems unter der Nebenbedingung, daß die Elektronenzahl N erhalten bleibt, minimal wird. In der ursprünglichen Theorie von Thomas und Fermi wird die Selbstwechselwirkung der Elektronen mit einbezogen und die Ausdehnung eines neutralen Systems wird innerhalb der Theorie unendlich /82/. In der Modifikation von Fermi und Amaldi wirkt auf ein hervorgehobenes Elektron nicht das von N , sondern das von $N-1$ Elektronen erzeugte Potential. Die Dichteverteilung der Elektronen wird so auf einen endlichen Radius R_0 beschränkt. Die Potential-

bzw. die Dichteverteilung der Elektronen ergibt sich nach Fermi und Amaldi aus der Thomas-Fermi-Gleichung /81,82/:

$$d^2y/dx^2 = y^{3/2}/x^{1/2}$$

$$\text{mit } y = 4\pi\epsilon r (V^* - V_0)/Z_p e$$

$$V_0 = e/4\pi\epsilon R_0$$

$$x = r/\mu$$

$$\mu = (9\pi^2/2Z_p)^{1/3} (N/N-1)^{2/3} a_0 / 4$$

$$a_0: \text{Bohr'scher Radius } (4\pi\epsilon\hbar^2/m^*e^2)$$

(9.3)

V^* ist das Potential, das vom positiven Zentrum mit der Ladung $Z_p e$ und von $N-1$ Elektronen auf ein herausgehobenes Elektron wirkt. Die richtige Lösung der Thomas-Fermi-Gleichung muß am Rand der Potentialverteilung $x_0 = R_0/\mu$ die folgende Bedingung erfüllen:

$$x_0 (dy/dx) \big|_{x=x_0} = - (Z_p - N + 1)/Z_p \quad (9.4)$$

Die Differentialgleichung (9.3) wurde für $N=Z_p$ mit den Randbedingungen $y(x_p)=1$, $x_p=R_p/\mu$
 $y(x_0)=0$

nach dem Verfahren von Runge-Kutta /83/ in iterativer Form (ob die richtige Anfangsbedingung $(dy/dx)|_{x_p}$ gewählt wurde, ergibt sich erst aus der Bed. (9.4)) numerisch integriert.

Das Ergebnis der Berechnung ist in Abb. 9.1 gezeigt. Aufgetragen ist der Radius der Elektronendichteverteilung R_0 als Funktion des Ausscheidungsradius R_p . Parameter ist die Zahl positiver Ladungen pro Ausscheidung Z_p . R_0 nimmt mit Z_p und R_p zu. Der Wertebereich von R_p und

Z_p entspricht ebenso wie in Abb. (7.3) den abgeschätzten Ausscheidungsparametern nach einer 650°C Temperatur. Für ein statistisches Modell ist die verwendete Zahl von Elektronen $N=Z_p$ pro Ausscheidung relativ gering. Die Werte von R_o sollten somit nur als Abschätzung aufgefaßt werden. Nach Abb. 9.1 ist zu erwarten, daß die Elektronenverteilung einer Ausscheidung einen Radius von ca. 200Å aufweist. Für den Fall, daß sich die Elektronenverteilungen verschiedener Ausscheidungen überlappen sollen, müßte der mittlere Ausscheidungsabstand ca. 400 Å betragen, was eine Ausscheidungsichte von mindestens 10^{16} cm^{-3} bedeuten würde.

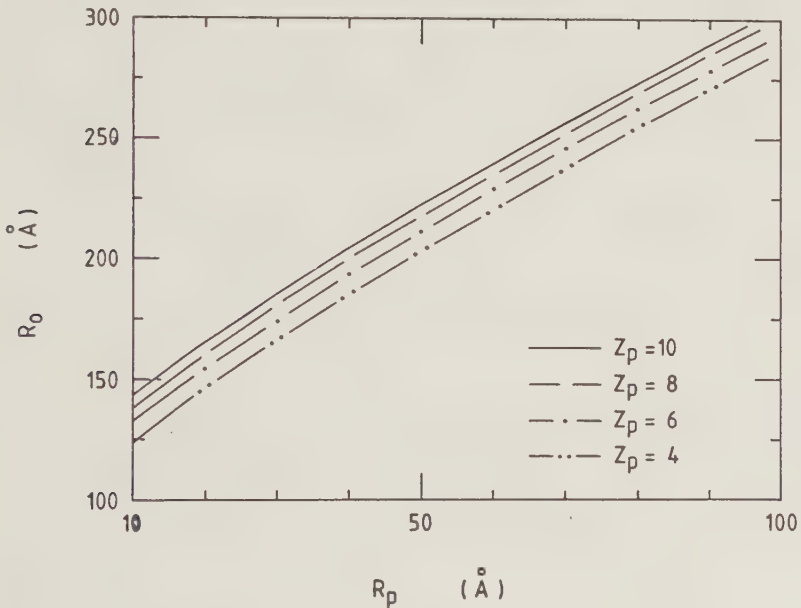


Abb. 9.1 Berechneter Radius R_o der Dichteverteilung von Z_p Elektronen als Funktion des Ausscheidungsradius R_p . Parameter ist die Zahl positiver Ladungen pro Ausscheidung. Für die Rechnung wurde das statistische Modell von Fermi und Amaldi verwendet.

Die Realisierung einer Ausscheidungsichte von 10^{16} cm^{-3} erscheint in der Praxis schwer erreichbar. Beispielsweise wurden nach den einstufigen Temperungen bei 650°C Ausscheidungsichten von ca. 10^{14} cm^{-3} abgeschätzt (Proben-Gruppe A, s. Abschn. 7.5). Von Bourret et al. /4/ wurde nach einer zweistufigen Temperaturbehandlung bei 650°C mit Vortemperung bei 450°C eine Ausscheidungsichte von $\geq 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ gemessen (das Ausgangsmaterial hatte dabei mit $[\text{O}_i] = 1,1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und $[\text{C}_s] \leq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ einen geringeren Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt als die Probengruppe A). Für die benötigten hohen Ausscheidungsichten kommen nur kleinste SiO_x -Ausscheidungen in Frage, wobei kugelförmige Ausscheidungen mit $50 \text{ \AA}$ Durchmesser schon zu groß sind. Eine Ausscheidungsichte von 10^{16} cm^{-3} würde bei einer solchen Ausscheidungsgröße eine Sauerstoffkonzentration im Grundmaterial von $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ voraussetzen, was ca. eine Größenordnung über der Löslichkeitsgrenze von Sauerstoff am Schmelzpunkt ($3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) /42/ liegt. Die mit Vortemperung von Bourret /4/ gemessenen Ausscheidungsgrößen (Plättchen mit ca. $10 \text{ \AA}$ Dicke und ca. $20 \text{ \AA}$ diagonalem Durchmesser) haben für eine Ausscheidungsichte von 10^{16} cm^{-3} nur einen Sauerstoffbedarf von $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Dieser Wert ist erreichbar und läßt das Nichtausfrieren einer Si-SiO_x -Heterostruktur möglich erscheinen.

Zur Erhöhung der Ausscheidungsichte gibt es eine Reihe von Möglichkeiten. Zur Steigerung der Ausscheidungsichte wird an Stelle einer einfachen Vortemperung eine mehrfache oder graduelle Vortemperung vorgeschlagen. Für eine

hohe Ausscheidungsichte soll ein vorgetempertes Material mit einem möglichst hohen Kohlenstoffgehalt verwendet werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Materialien liegen im C-Gehalt ca. eine Größenordnung unter der Löslichkeitsgrenze (bei 1420°C; $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ /42/). Unter Umständen kann ein erhöhter Sauerstoffgehalt im Grundmaterial durch einen erhöhten Sauerstoffpartialdruck während der Kristallzüchtung erreicht werden. Die Zahl positiver Ladungen pro Ausscheidung läßt sich durch Alkaliionen (z.B. Na) steigern /59, 60, 61/. Durch Alkaliionen läßt sich somit die Dotierkonzentration beeinflussen. Auf die Eigenschaften des Si-Substrates sollten die Alkaliionen keinen Einfluß haben, da sie in den SiO_x -Ausscheidungen gegettert werden. Auf Grund der genannten Möglichkeiten erscheint es keinesfalls unwahrscheinlich, mit einigem Optimierungsaufwand ein nicht ausfrierendes Si-Substrat herzustellen.

10. Zusammenfassung

DLTS wird als eine zerstörungsfreie Analysemethode mit hoher Nachweisempfindlichkeit für Trapzustände des Sauerstoffs in Si eingesetzt. Für die Untersuchungen wurde ein neues rechnergesteuertes DLTS System konzipiert und aufgebaut. Die Apparatur zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit und eine besonders schnelle Datenverarbeitung aus. Meßdatenaufnahme und Datenverarbeitung laufen parallel nebeneinander. Der Meßablauf und die Auswertung sind vollständig automatisiert. Alle zur Auswertung benötigten Daten lassen sich in einem einzigen Temperaturdurchlauf gewinnen. Für die Auswertung von DLTS Messungen an Trapzuständen, die sowohl räumlich als auch energetisch kontinuierlich verteilt sind, wird ein Verfahren zur Bestimmung der Volumenzustandsdichte D_{BT} vorgestellt.

Schwerpunktmäßig befaßt sich diese Arbeit mit dem "Neuen Sauerstoffdonator" (ND). Der ND wurde durch Langzeittemperung bei 650°C oder 800°C in Cz-Si erzeugt. In den DLTS Messungen wurde gezeigt, daß die Trapzustände des ND sowohl räumlich als auch energetisch kontinuierlich verteilt sind. In n-Typ Materialien steigt die Zustandsdichte der ND-Traps D_{BT} zur Leitungsbandkante hin an. D_{BT} -Werte zwischen $10^{13} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ und $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ wurden gemessen. Eine Vergrößerung des Sauerstoff- oder Kohlenstoffgehalts im Ausgangsmaterial sowie eine Vortemperung bei Temperaturen unterhalb der Annealtemperatur von 650°C oder 800°C führen zu einer Erhöhung der Zustandsdichte D_{BT} und zu einer Verkürzung der Inkubationszeit, in der sich keine ND-Traps nachweisen lassen. Eine verlängerte Temperzeit führt ebenfalls zu höheren Werten von D_{BT} oder zum Erreichen eines Sättigungswerts von D_{BT} . Der Anstieg der Zustandsdichte zur Leitungsbandkante

hin verläuft flacher, wenn die ND-Traps nicht bei 650°C oder 650°C und 800°C sondern ausschließlich bei 800°C gebildet werden.

Durch eine Wasserstoffbehandlung wird die Zustandsdichte der ND-Traps reduziert. Tiefe Trapzustände mit $E_c - E \geq 0,27\text{eV}$ konnten nach einer Wasserstoffbehandlung nicht mehr festgestellt werden. Bei flacheren Trapenergien nimmt die Reduktion der Zustandsdichte durch eine Wasserstoffbehandlung ab. Die ND-Traps, die nach einer Wasserstoffbehandlung übrigbleiben, zeigen eine Frenkel-Poole-Reduktion der Aktivierungsenergie.

Eine kontinuierliche Energieverteilung von ND-Traps konnte auch in p-Typ Material, das mit dem ND kompensiert ist, gefunden werden. Die Zustandsdichte in p-Typ Material nimmt zur Valenzbandkante hin ab.

Die kontinuierliche Energieverteilung der ND-Traps zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit der Energieverteilung von Grenzflächenzuständen an der Si-SiO_2 Grenzfläche von MOS Strukturen. Auf Grund dieser Ähnlichkeit wird für den ND das " SiO_x -Interface-Model" vorgeschlagen, mit dem alle experimentellen Beobachtungen erklärt werden konnten. Die beobachteten ND-Traps werden im " SiO_x -Interface-Model" auf Zustände an der Oberfläche von SiO_x -Ausscheidungen zurückgeführt. Die SiO_x -Ausscheidungen sind statistisch im Kristallvolumen verteilt. Der Donatorcharakter der Ausscheidungen wird durch eine feste positive Oxidladung auf den Ausscheidungen erklärt. Durch Berechnungen wird gezeigt, daß im Coulombpotential der positiven Oxidladungen neben "normalen" Grenzflächenzuständen auch elektrostatisch gebundene Zustände mit Trapenergien

$E_c - E < 0,3 \text{ eV}$ zu erwarten sind. Die ND-Traps mit $E_c - E \leq 0,27 \text{ eV}$, die nach einer Wasserstoffbehandlung übrigbleiben, werden wegen ihrer Stabilität gegenüber einer Wasserstoffbehandlung und wegen ihrer starken elektrischen Feldabhängigkeit als elektrostatisch gebundene Zustände interpretiert.

Neben dem "Neuen Sauerstoffdonator" wurden die verwendeten Cz-Si-Ausgangsmaterialien auch vor der ND-Bildung und nach einer teilweisen ND-Vernichtung bei 1000°C untersucht. Die Ausgangsmaterialien enthielten vor der ND-Bildung den "Thermischen Donator" (TD). Die TD-Konzentration konnte durch eine Wasserstoffbehandlung nicht wesentlich reduziert werden. Nach der ND-Vernichtung bei 1000°C verschwindet das kontinuierliche Energiespektrum der ND-Traps und diskrete Trapzustände treten auf. Einige dieser diskreten Niveaus sind möglicherweise auf Sauerstoffausscheidungen zurückzuführen ($E_T - E_v = 0,31 \text{ eV}$) oder werden durch Sauerstoffausscheidungen induziert ($E_c - E_T = 0,23 \text{ eV}$ u. $0,55 \text{ eV}$).

Mit der Si-SiO_x Heterostruktur können bewegliche Ladungsträger in Si dotiert werden. Die beweglichen Ladungsträger frieren nach einer Abschätzung nicht aus, wenn die Ausscheidungsichte um mindestens eine Größenordnung über die höchste bislang bekannte Ausscheidungsichte bei 650°C ($\geq 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) gesteigert werden kann.

11. Literaturverzeichnis

- /1/ J.R.Patel
in: Semiconductor Silicon 1981,Eds.H.R.Huff, R.J.Kriegler,
Y.Takeishi (Electrochem.Soc.,Pennington,1981),p.189
- /2/ S.Kishino, Y.Matsushita, M.Kanamori, T.Iizuka:
Jpn.J.Appl.Phys. 21,1(1982)
- /3/ W.Bergholz, P.Pirouz, J.L.Hutchison (wird veröffentlicht)
- /4/ A.Bourret, J.Thibault-Desseaux, D.N.Seidman: J.Appl.
Phys.55, 825(1984)
- /5/ N.Yamamoto, P.Petroff, J.R.Patel:J.Appl.Phys.54,
3475,(1983)
- /6/ W.Kaiser, H.L.Frisch, H.Reiss: Phys.Rev.112,1546(1958)
- /7/ G.S.Oehrlein, J.W.Corbett
in: Defects in Semiconductors,Eds.S.Mahajan, J.W.Corbett
(Mater.Res.Soc.Symp.Proc. 14, 1983), p. 107
- /8/ P.Wagner, C.Holm, E.Sirtl, P.Oeder, W.Zulehner
in: Festkörperprobleme (Advances in Solid State
Physics), Ed.P.Grosse (Vierweg, Braunschweig 1984),
Vol. XXIV, p. 191
- /9/ R.Öder, P.Wagner
in: Ref. /7/, p. 171
- /10/ P.Gaworzewski, K.Schmalz:phys.stat.sol.(a) 55,699(1979)
- /11/ J.L.Benton, L.C.Kimerling, M.Stavola
in: Proc.12th Intern.Conf. on Defects in Semiconductors,
Ed.C.A.J.Ammerlaan (North-Holland, Amsterdam 1983)
- /12/ L.C.Kimerling, J.L.Benton: Appl.Phys.Lett. 39,410(1981)
- /13/ P.Capper, A.W.Jones, E.J.Wallhouse, J.G.Wilkes:
J.Appl.Phys. 48,1646(1977)
- /14/ A.Kanameri, M.Kanamori: J.Appl.Phys.50,8095(1979)
- /15/ K.Yasutake, M.Umeno, H.Kawabe, H.Nakayama, T.Nishino,
Y.Hamakawa: Jpn.J.Appl.Phys. 21, 28(1982)
- /16/ J.Lerouelle: phys.stat.sol.(a) 67,177(1981)
- /17/ M.Tajima, T.Masui, T.Abe, T.Iizuka
in Ref. /1/, p.72

- /18/ A.Ohsawa, R.Takizawa, K.Honda, A.Shibatomi, S.Ohkawa:
J.Appl.Phys. 53, 5733(1982)
- /19/ V.Cazcarra, P.Zunino: J.Appl.Phys. 51,4206(1980)
- /20/ P.Gaworzewski, K.Schmalz: phys.stat.sol.(a) 77,571(1983)
- /21/ K.Schmalz, P.Gaworzewski: phys.stat.sol.(a) 64,151(1981)
- /22/ D.V.Lang: J.Appl.Phys. 45, 3014,3023(1974)
- /23/ D.V.Lang
in:Thermally Stimulated Relaxation in Solids, Ed.P.Bräunlich,
Topics Appl.Phys.37 (Springer, Berlin, Heidelberg,
New York 1979), p. 93
- /24/ G.L.Miller, D.V.Lang, L.C.Kimerling: Ann.Rev.Mater.Sci.7,
377(1977)
- /25/ S.M.Sze: Physics of Semiconductor Devices, Ed.John Wiley
& Sons, Inc., New York (1981)
- /26/ E.Spenke: Elektronische Halbleiter, Ed.Springer,
Berlin (1965)
- /27/ E.H.Rhoderik: Metal-semiconductor contacts, Ed.Clarendon
Press, Oxford (1978)
- /28/ W.Keller: Diplomarbeit Univ.Erlangen-Nürnberg (1981)
- /29/ W.Shockley, T.W.Read: Phys.Rev. 87,835(1952)
- /30/ R.N.Hall: Phys.Rev.87,387(1952)
- /31/ J.G.Simmons, G.W.Taylor: Phys.Rev. B4, 502(1971)
- /32/ P.Bräunlich
in Ref. /23/, p.1
- /33/ H.Lefevre: Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg (1981)
- /34/ J.Frenkel: Phys.Rev.54,647 (1938)
- /35/ H.Lefevre, M.Schulz: Appl.Phys.12,45(1977)
- /36/ M.Schulz, N.M.Johnson: Solid State Commun. 25,481(1978)
- /37/ K.L.Wang
in: Semiconductor Silicon 1977,Eds.H.R.Huff, E.H.Sirtl
(Electrochem. Soc., Princeton 1977),p.404
- /38/ E.Klausmann: Inst.Phys.Conf.Ser.50,97(1979)

- /39/ N.M.Johnson: J.Vac.Sci.Technol. 21,303(1982)
- /40/ M.Schulz, E.Klausmann: Appl.Phys.18,196(1979)
- /41/ P.Stolz: Diplomarbeit Univ. Erlangen-Nürnberg (1984)
- /42/ Landolt-Börnstein (Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik), Eds.O.Madelung,M.Schulz, H.Weiss(Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1984), Vol.17c,p.13
- /43/ N.M.Johnson, D.K.Biegelsen, M.D.Möyer: Appl.Phys. Lett. 38,995(1981)
- /44/ N.M.Johnson, persönliche Mitteilung
- /45/ N.M.Johnson, D.K.Biegelsen, M.D.Möyer: Appl.Phys.Lett. 40,882(1982)
- /46/ W.R.Thurber, R.L.Mattis, Y.M.Liu, J.J.Filliben: J.Electrochem.Soc. 127,1807(1980)
- /47/ W.R.Thurber, R.L.Mattis, Y.M.Liu, J.J.Filliben:J.Electrochem. Soc.127,2291(1980)
- /48/ I.Ruge:Halbleitertechnologie Bd. 4(Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1975), p. 187
- /49/ M.Dorfner: Diplomarbeit Univ. Erlangen-Nürnberg (1985)
- /50/ L.J.van der Pauw: Philips Res.Repts. 13,1(1958)
- /51/ W.Kaiser, P.H.Keck, C.F.Lange: Phys.Rev. 101, 1254(1956)
- /52/ J.Klouda: Diplomarbeit Univ. Erlangen-Nürnberg (1983)
- /53/ J.Klouda, persönliche Mitteilung
- /54/ J.R.Patel, B.W.Batterman: J.Appl.Phys. 34,2716(1963)
- /55/ L.Tapfer, H.C.Alt, H.-U.Habermeier: Verhandl.DPG(VI) 19, 153(1984)
- /56/ H.Ryssel, K.Schmid, H.Müller:J.Phys.E.(Scientific Instruments 6)492(1973)
- /57/ Y.Tokumaru, H.Okushi, T.Masui, T.Abe:Jpn.J.Appl.Phys. 21, L443(1982)
- /58/ A.Goetzberger, E.Klausmann, M.Schulz: CRC Critical Rev. Solid State Sci.6, 1(1976)
- /59/ M.Schulz: Surf.Sci. 132,422(1983)
- /60/ R.R.Razouk, B.E.Deal: J.Electrochem.Soc. 126, 1573 (1979)

- /61/ B.E.Deal: J. Electrochem. Soc. 121, 198C (1974)
- /62/ E.H.Nicollian, J.R.Brews: MOS Physics and Technology,
Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York (1982)
- /63/ R.B.Laughlin, J.D.Joannopoulos, D.J.Chadi
in: The Physics of SiO₂ and its Interfaces, Ed.S.T.
Pantelides (Pergamon, New York 1978), p. 321
- /64/ C.M.Svensson
in Ref. /63/, p. 328
- /65/ C.R.Helms
in: Insulating Films on Semiconductors, Eds.M.Schulz,
G.Pensl (Springer, Berlin, Heidelberg, New York
1981), p. 19
- /66/ A.B.Fowler, A.Hartstein: Phil.Mag. B42, 949(1980)
- /67/ N.Inoue, K.Wada, J.Osaka
in Ref /1/, p. 282
- /68/ R.C.Newman, M.J.Binns, W.P. Brown, F.M.Livingston,
S.Messoloras, R.J.Stewart, J.G.Wilkes
in Ref. /11/, p. 264
- /69/ M.Tajima, U.Gösele, J.Weber, R.Sauer: Appl.Phys.Lett.
43, 270(1983)
- /70/ M.Schulz, N.M.Johnson: Appl.Phys.Lett. 31,622(1977)
- /71/ W.L.Hansen, S.J.Pearton, E.E.Haller: Appl. Phys. Lett. .
44,606(1984)
- /72/ D.I.Blochinzew: Grundlagen der Quantenmechanik,
Verlag H.Deutsch, Frankfurt, Zürich (1972)
- /73/ R.J.Powell: J.Appl.Phys. 41,2424(1970)
- /74/ N.M.Johnson, D.K.Biegelsen, M.D.Moyer, S.T.Chang,
E.H.Pointdexter, P.J.Caplan: Appl.Phys.Lett.43,563(1983)
- /75/ K.Hofmann: Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg(1984)
- /76/ L.E.Katz, L.C.Kimerling: J.Electrochem.Soc. 125,
1680(1978)
- /77/ P.J.Caplan, E.H.Pointdexter, B.E.Deal, R.R.Razouk:
J.Appl.Phys. 50, 5847 (1979)
- /78/ J.Neumann: Diplomarbeit Univ. Erlangen-Nürnberg
(in Vorbereitung)

- /79/ A.Ourmazd, A.Bourret, W.Schröter: J.Appl.Phys. 56,
1670(1984)
- /80/ E.Fermi: Zs.f.Phys. 48, 73 (1928)
- /81/ E.Fermi, E.Amaldi: Mem.Acc.Italia 6,117(1934)
- /82/ P.Gombas: Die statistische Theorie des Atoms und
ihre Anwendungen, Springer-Verlag, Vienna (1949)
- /83/ E.Kamke: Differentialgleichungen (Akadem. Verlagsge-
sellschaft, Leipzig, 1943)

12. Symbolverzeichnis

A	Kontaktfläche
α	Variationsparameter
c_n, c_p	Einfangkoeffizienten für Elektronen bzw. Löcher
C	Kapazität
C_c	Kompensationskapazität
C_r, C_p	Raumladungskapazität bei anliegender Sperr- bzw. Füllimpulsspannung
C_R	$[C_r(t_1) + C_r(t_2)]/2$
C_{HF}, C_{LF}	Hochfrequenz- bzw. Niederfrequenzkapazität
ΔC	DLTS Signal
ΔC^*	normiertes DLTS Signal $\Delta C/kT \ln(t_2/t_1)$
$d_{p,m}$	mittlerer Ausscheidungsabstand
D_p	Ausscheidungsdurchmesser
D_{BT}	Volumenzustandsdichte
D_{IT}	Grenzflächenzustandsdichte
e	Elementarladung
e_n, e_p	Emissionskoeffizienten für Elektronen bzw. Löcher
E	Energie
E_o	Peakenergie der Spektralfunktion
E_c, E_v	Energie der Leitungs- bzw. Valenzbandkante
E_F	Fermienergie
E_{fn}, E_{fp}	Energielage der Quasiferminiveaus für Elektronen bzw. Löcher
E_T	Trapenergie
ΔE	Frenkel-Poole Energieabsenkung
ϵ	Dielektrizitätskonstante
f_T	Besetzungsfunktion
F	Betrag der elektrischen Feldstärke
G	freie Gibbsche Energie

H	Enthalpie
k	Boltzmannkonstante
L_D	Debyelänge
m_n^*, m_p^*	effektive Masse für Elektronen bzw. Löcher
n, p	Konzentration freier Elektronen bzw. Löcher
N	Konzentration
N_D	Konzentration der Grunddotierung
N_C, N_V	effektive Zustandsdichte im Leitungs- bzw. Valenzband
N_{ai}, N_{di}	Konzentration akzeptor- bzw. donatorartiger Grenzflächenzustände
N_T	Trapkonzentration
N_T^-, N_T^0	Konzentration der mit Elektronen besetzten bzw. unbesetzten Traps
N_{CV}	Konzentration aus CV Messungen
N_p	Ausscheidungsichte
N_{fix}^+	Konzentration der festen positiven Oxidladung
N_{ox}	Sauerstoffkonzentration
N_{cs}	Kohlenstoffkonzentration
$\Delta N_T(t)$	Konzentration der zwischen den Fermischnittpunkten zur Zeit t nach dem Füllimpuls umgeladenen Traps
Ψ	Wellenfunktion
Q_{sc}	Raumladung
r_c, r_e	Einfang- bzw. Emissionsraten
R_p	Ausscheidungsradius
R_o	Radius der Elektronenverteilung einer Ausscheidung
R_H	Hallkonstante
S	Entropie
σ_n, σ_p	Einfangquerschnitt für Elektronen bzw. Löcher
t_1, t_2	DLTS Korrelationszeiten
t_A	Temperzeit
T	absolute Temperatur
T_A	Temperatur bei der Temperung

τ	Umladungszeitkonstante
τ_c, τ_e	Einfang- bzw. Emissionszeitkonstante
τ_B	DLTS Beobachtungszeitkonstante
v_n, v_p	thermische Geschwindigkeit für Löcher bzw. Elektronen
V	Potential
V_a	angelegte äußere Spannung
V_D	Diffusionsspannung
V_r, V_p	Sperr- bzw. Füllimpulsspannung
x_r, x_p	Raumladungszonentiefe bei anliegender Sperr- bzw. Füllimpulsspannung
x_{fr}, x_{fp}	Fermischnittpunkte bei anliegender Sperr- bzw. Füllimpulsspannung
Δx_f	Abstand Fermischnittpunkt - Raumladungszonentiefe
Z_p	Zahl positiver Ladungen pro Ausscheidung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof.Dr.M.Schulz für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein stetes Interesse in ihrem Fortgang und für seine ständige Bereitschaft zu klärenden Gesprächen.

Herrn Dr.G.Pensl danke ich herzlich für das große Engagement, mit dem er den Fortgang dieser Arbeit förderte.

Bei allen Mitgliedern des Instituts für Angewandte Physik bedanke ich mich für ihre Ratschläge und tatkräftige Unterstützung. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.Phys.P.Stolz für die Zusammenarbeit beim Aufbau der Apparatur sowie Herrn Dipl.Phys.J.Klouda und Herrn Zheng Hong für ihre Hilfe bei den Infrarot- und Hallmessungen. Hervorzuheben ist auch die Unterstützung durch die mechanische Werkstatt des Hauses unter Leitung von Herrn Hinterhölzel sowie die von Herrn Hergenröder bei der Versorgung mit Helium.

Herrn Dr.N.M.Johnson (Xerox,Palo Alto) danke ich für die Durchführung der Wasserstoffbehandlung. Für die großzügige Bereitstellung spezieller Cz-Si Proben möchte ich mich bei Herrn Dr.W.Zulehner (Wacker Chemitronic) bedanken. Herrn Dr.H.C.Alt danke ich für die Überlassung mehrerer getemperter Proben.

Nicht zuletzt danke ich Frau Loy, die mir beim Erstellen der vorliegenden Form der Arbeit behilflich war.

Das Bundesministerium für Forschung und Technologie hat diese Arbeit im Rahmen eines Forschungsprojektes gefördert.

Lebenslauf

Geboren: 14.5.1953 in Bamberg

Eltern: Hans Hölzlein und Elisabeth Hölzlein,
geb.Popp

Familienstand: Ledig

Schulausbildung: 1959 - 1963 Besuch der Volksschule
in Höchststadt
1963 - 1972 Besuch des Gymnasiums
Höchststadt/Aisch
Juni 1972 Erlangung der Hochschulreife

Wehrdienst: 1972 - 1974

Studium: 1974-1981 Studium der Physik an der
Universität Erlangen-Nürnberg
Nov. 1976 Diplom-Vorprüfung
Feb. 1981 Diplom-Hauptprüfung

seit April 1981: Wissenschaftlicher Angestellter
am Institut f. Angew. Physik
der Universität Erlangen-
Nürnberg

